

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE

par

Monsieur Raymond SIERRA

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

SUJET DE LA THÈSE : Contribution à l'étude de l'hydratation
des silicates calciques hydrauliques

soutenue le 5 février 1974 devant la Commission d'Examen

MM. J. LE BOT

Président

J. LANG

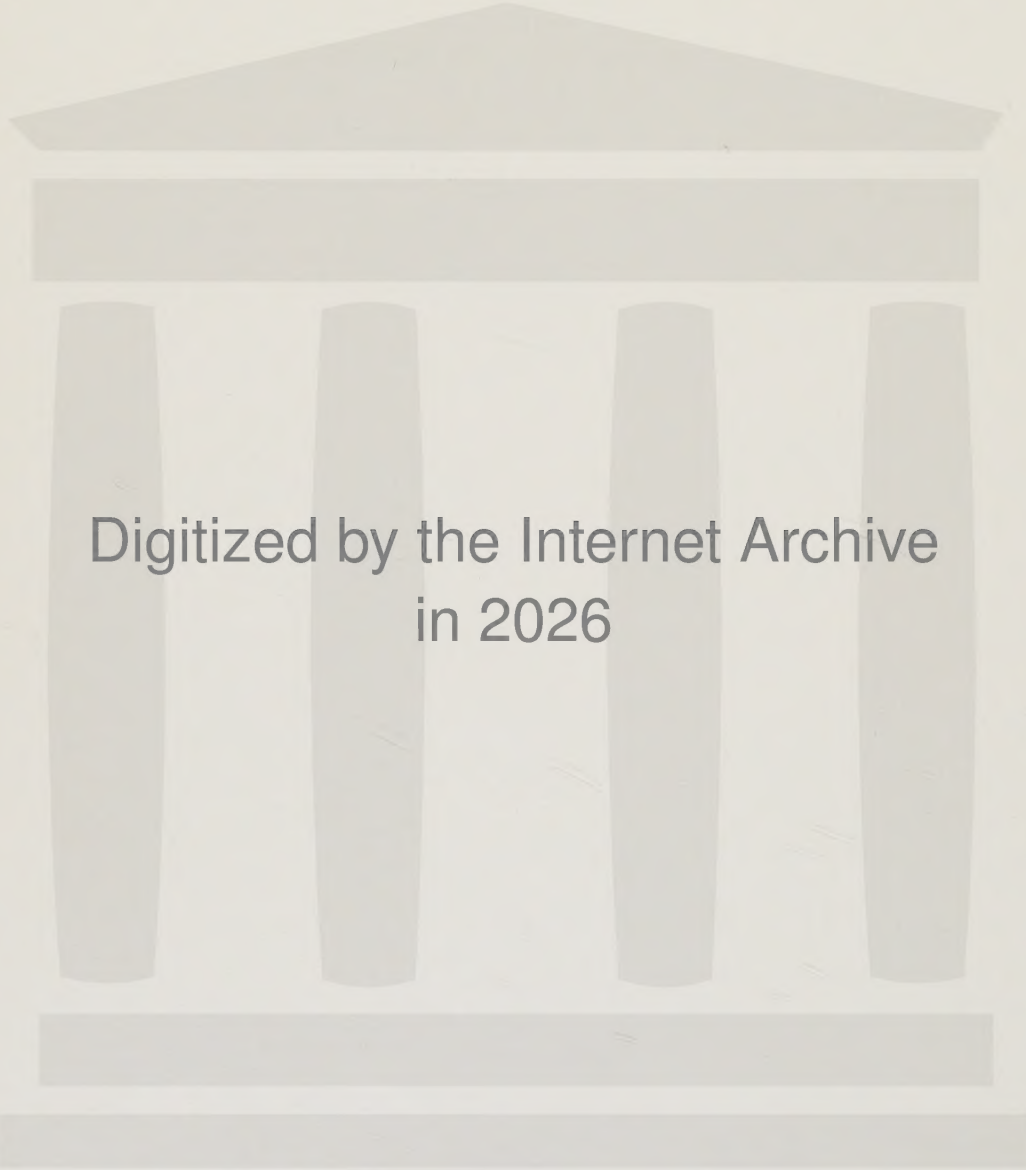
S. LE MONTAGNER

H. LAFUMA

A. PASQUET

R. ARDITTI

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553611_0007

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE

par

Monsieur Raymond SIERRA

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

SUJET DE LA THÈSE : Contribution à l'étude de l'hydratation
des silicates calciques hydrauliques

soutenue le 5 février 1974 devant la Commission d'Examen

MM. J. LE BOT

Président

J. LANG

S. LE MONTAGNER

H. LAFUMA

A. PASQUET

R. ARDITTI

Examineurs

THE
LIBRARY

A LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF LEIDEN

UNIVERSITY OF LEIDEN

LIBRARY

THE LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF LEIDEN

THE LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF LEIDEN



THE LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF LEIDEN

THE LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF LEIDEN

THE LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF LEIDEN

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J. C.
M. MIGNOT A.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. NEDELEC J. C.
M. VERJUS J. P.
M. TRILLING L.
M. FERRAND D.
M. GUIVARC'H Y.
M. KEANE M. (M. C. associé)
M. GILDELAMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J. Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST

M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P. Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M. A.

Chimie

M.	VE NE J	M.	GRANDJEAN D.
M.	LE MOAL H.	M.	LUCAS J.
M.	LEVAS E.	M.	DUVAL J.
M.	PELTIER D.	M.	MARTIN G.
M.	PRIGENT J.		
M.	JOUAN P.		
M.	FOUCAUD A.		
M.	LANG J.		
M.	CARRIE R.		
M.	GUERILLOT C.		
M.	KERFANTO M.		
M.	DABARD R.		

Zoologie

M.	RICHARD G.	M.	LEFEUVRE J.C.
M.	MAILLET P.		
M.	BOISTEL J.		
M.	RAZET P.		
M.	FOLLIOT R.		
M.	ALLEGRET P.		
M.	MANIEY J.		
M.	JOLY J.		
M.	POSTEL (Professeur associé)		

Botanique

M.	VILLERET S.	Mme	LEMOINE C.
M.	CLAUSTRES G.	M.	TOUFFET
Melle	GOAS M.		
Melle	GOAS G.		

Géologie

M.	COGNE J.	M.	BOILLLOT G.
Melle	DURAND S.	M.	HAMEURT J.
M.	PHILIPPOT A.		

Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé pour la majeure partie à Paris au Laboratoire Central des Ponts et chaussées (L.C.P.C.).

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à MM. les Ingénieurs Généraux DURIEZ, PELTIER, PASQUET et BATSCHE, qui, à la tête du L.C.P.C., m'ont permis de l'entreprendre et m'ont donné les moyens matériels nécessaires pour le poursuivre jusqu'à achèvement.

Monsieur LE BOT, Professeur de Physique, a bien voulu, sur la demande de Monsieur BONITZER, Ingénieur en Chef des Ponts et Chaussées, accepter de le diriger. Il m'a accueilli à de nombreuses reprises en ses laboratoires d'Electronique et de Spectroscopie hertzienne et n'a cessé, tout au long de la réalisation, de me prodiguer ses conseils et encouragements. Il me fait maintenant l'honneur de présider le jury de thèse. Je lui en suis et resterai reconnaissant.

Je tiens à remercier Messieurs les membres du jury :

- Monsieur LANG, Professeur de Chimie Minérale, qui, au cours de nombreux échanges de vue, m'a manifesté amicale compréhension et intérêt constant.

- Monsieur LE MONTAGNER, Professeur de Physique, qui m'a rendu le grand service de m'ouvrir les portes de son laboratoire de Microscopie Electronique.

- Monsieur LAFUMA, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris (chaire des Matériaux de Construction), qui a été mon maître à penser en matière de chimie du ciment.

- Monsieur PASQUET, Directeur de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, déjà cité mais dont je veux souligner la patience et la bienveillance avec lesquelles il a suivi l'avancement de ce travail.

- Monsieur ARDITTI, Professeur de chimie à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, qui, par ses conseils et recommandations, m'a fait bénéficier de son expérience.

Je suis entièrement redevable à Monsieur VOINOVITCH, Chef du Service "Chimie" au L.C.P.C., d'avoir pu le mener à bonne fin malgré les difficultés rencontrées. Il m'a encouragé à persévérer, Il m'a constamment facilité la tâche. Il m'a imposé une grande rigueur de raisonnement. Je lui en suis profondément reconnaissant.

J'associe à ces remerciements Monsieur le Professeur BARRET et ses collaborateurs de la Faculté des Sciences de Dijon, qui m'ont initié à la thermogravimétrie isobare et qui m'ont permis de réaliser pour la première fois en France, des observations au microscope électronique à balayage de pâtes pures de ciments et de silicates calciques.

Je voudrais exprimer à Monsieur BARON, Maître de Conférences, combien il m'a été agréable et utile d'avoir pu être piloté tant dans le domaine de la spectrométrie hertzienne d'absorption diélectrique que dans celui de la spectrométrie infrarouge. Qu'il trouve ici le témoignage de ma cordiale amitié.

Je n'oublie pas MM. DANG TRAN, GROSVALL, Jacques LE BOT, PELLEN et les autres collègues du Laboratoire de Monsieur le Professeur LE BOT. Chaque fois que j'ai eu à pratiquer la méthode diélectrique, ils ont mis les moyens nécessaires à ma disposition. Je souhaiterais pouvoir leur rendre pareil service, sinon leur prouver mon amitié.

Je n'oublie pas non plus que c'est à Monsieur GREGOIRE, Docteur es Sciences, attaché au Laboratoire de Physico-Chimie Structurale dont Monsieur MEINNEL, Professeur est le Directeur, que je suis redevable des mesures effectuées en résonance magnétique nucléaire.

Je dois une grande partie de l'expérimentation aux collègues ou collaborateurs du Service de Chimie du L.C.P.C. J'ai plaisir à citer et à remercier cordialement :

- Monsieur BERNARD et Mademoiselle POINDEFERT qui m'ont accordé une collaboration sans faille et très précieuse, notamment pour l'application des méthodes thermiques.
- Madame HANUS qui a réalisé avec beaucoup d'habileté les mesures électrochimiques.
- Monsieur LOUVRIER et son équipe, Madame LEMOINE, Monsieur MOREL, qui m'ont prêté leur concours pour l'exécution respectivement, des analyses chimiques, des analyses spectrométriques dans l'infrarouge et des déterminations de potentiel électrocinétique zéta.
- Madame MILLET, Messieurs DELOYE, DRON et PETIT, ainsi que leurs collaborateurs, qui m'ont apporté, chacun dans sa spécialité, une aide particulièrement utile.

Enfin, j'adresse mon amicale estime à tous les autres collègues et techniciens du Service, sans oublier Monsieur MONTUPET, aide de laboratoire, ni Mesdames FULERO, CHAVASTELON et Mademoiselle LEMIRE du Secrétariat, qui, à des titres divers mais toujours de façon appréciable, ont participé à ce travail.

Monsieur le Professeur MEINNEL, très obligeamment, a accepté de remplacer l'un des membres du Jury empêché le jour de la soutenance de thèse ; je lui en suis très vivement reconnaissant.

Sommaire

Introduction	9
Chapitre I — Techniques expérimentales	11
1.1 Préparation des produits étudiés	11
1.2 Techniques instrumentales utilisées	39
1.3 Résumé et conclusion	57
Chapitre II — Étude cinétique de l'hydratation initiale	58
2.1 Caractère phénoménologique de l'hydratation	58
2.2 Motivation et conditions de l'expérimentation	60
2.3 Étude Electrochimique	64
2.4 Étude complexe de l'évolution du système hydraté	88
2.5 Étude du mécanisme de l'hydratation par la cinétique hétérogène	119
2.6 Résumé et conclusion	163
Chapitre III — Microtexture des pâtes durcies	167
3.1 Caractéristiques essentielles des pâtes durcies	167
3.2 Problèmes liés à la connaissance de la microtexture, solutions envisagées	168
3.3 Étude par microscopie électronique	172
3.4 Étude par la méthode diélectrique d'absorption dans l'hertzien (basse fréquence)	188
3.5 Étude expérimentale complexe de la distribution de l'eau dans la microtexture	225
3.6 Considérations sur le rôle de la microtexture dans la cohésion des pâtes durcies	250
3.7 Résumé et conclusion	264
Conclusion générale	266

I N T R O D U C T I O N

Les silicates calciques hydrauliques se distinguent des autres silicates calciques par la faculté qu'ils ont, après avoir été mis en présence d'eau, de durcir dans l'air et/ou dans l'eau. Ils sont représentés essentiellement par les diverses formes allotropiques du silicate tricalcique et par la forme β du silicate dicalcique.

Ils présentent un intérêt capital dans la connaissance des propriétés des liants hydrauliques puisqu'ils sont les constituants prépondérants du clinker Portland.

Leurs propriétés et leur structure sont à présent relativement bien connues. Cependant, malgré les recherches entreprises depuis plus de trois-quarts de siècle, il reste encore à trouver une explication rationnelle et satisfaisante au phénomène qui fait, d'un matériau initialement pulvérulent, un matériau d'apparence monolithique, doué de hautes caractéristiques de résistances mécanique et chimique, cela par un simple traitement à l'eau à la température ambiante.

En fait, cette explication ne pourra être trouvée qu'en résolvant les trois problèmes suivants :

- Origine et appréciation de la réactivité à l'eau, donc du pouvoir hydraulique.
- Mécanisme de l'hydratation, donc connaissance des processus de formation des hydrosilicates calciques.
- Enfin, nature des forces de cohésion intrinsèque du matériau durci.

La réactivité à l'eau des silicates calciques est généralement attribuée à l'existence de défauts dans leur structure. Ce problème étant du ressort de la cristallographie, nous ne l'avons pratiquement pas traité dans ce qui suit.

Par contre, nous avons cherché à contribuer à la solution des deux autres problèmes.

Par l'étude de la cinétique des phénomènes d'hydratation nous avons abordé le problème du mécanisme de ces phénomènes.

Par l'étude de la microtexture des pâtes durcies, nous avons cherché à expliciter le rôle des différentes phases constitutives dans la cohésion du liant.

Ces deux directions d'étude feront chacune l'objet d'un Chapitre dans notre mémoire.

Un troisième chapitre les précédera, celui consacré aux techniques expérimentales. En effet, au cours de ce travail nous avons fait appel à un grand nombre de méthodes d'investigations tant analytiques que structurales, parmi lesquelles : la conductimétrie électrique, la spectrométrie d'absorption infrarouge, les analyses thermiques (thermogravimétrie et thermique différentielle), la microscopie électronique, la méthode diélectrique d'absorption hertziennne, etc... Il nous a paru utile de les décrire non pas pour elles-mêmes, mais pour la manière dont elles ont été combinées aux fins de nos études. En outre, le caractère des phénomènes pouvant différer suivant la nature et les conditions d'utilisation des produits, nous nous devons de préciser comment nous avons préparé ceux-ci.

Les silicates calciques, en raison de l'importance des liants hydrauliques, tant sur le plan technique et économique que scientifique, ont fait l'objet d'une très abondante littérature, notamment sous forme de traités généraux /1 à 6/* et de compte-rendus de symposiums sur la chimie du ciment /7 et 8/ dont nous signalons entre barres les plus récents. Il n'y aura pas de chapitre réservé à l'étude bibliographique. Nous nous limiterons à quelques rappels, en préambule de chacune des phases d'expérimentation.

Pour des raisons de simplification d'écriture, nous avons adopté les symboles en usage chez les spécialistes de la chimie du ciment :

C pour CaO

M pour MgO

S pour SiO_2

H pour H_2O

A pour Al_2O_3

$\bar{\text{S}}$ pour SO_3

F pour Fe_2O_3

$\bar{\text{C}}$ pour CO_2

(*) Les nombres entre barres renvoient à la bibliographie placée à la fin du mémoire.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 PREPARATION DES PRODUITS ETUDIES

I.11 PRODUITS DE BASE

I.111 Silicates calciques anhydres

I.111.1 Généralités

a) composés purs

Le système binaire $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ a été étudié pour la première fois par Rankin et Wright /9/. Ils en ont établi un diagramme des équilibres qui, depuis a été modifié et complété, notamment par Philips et Muan/10/ et par Gutt/11/, (figure 1).

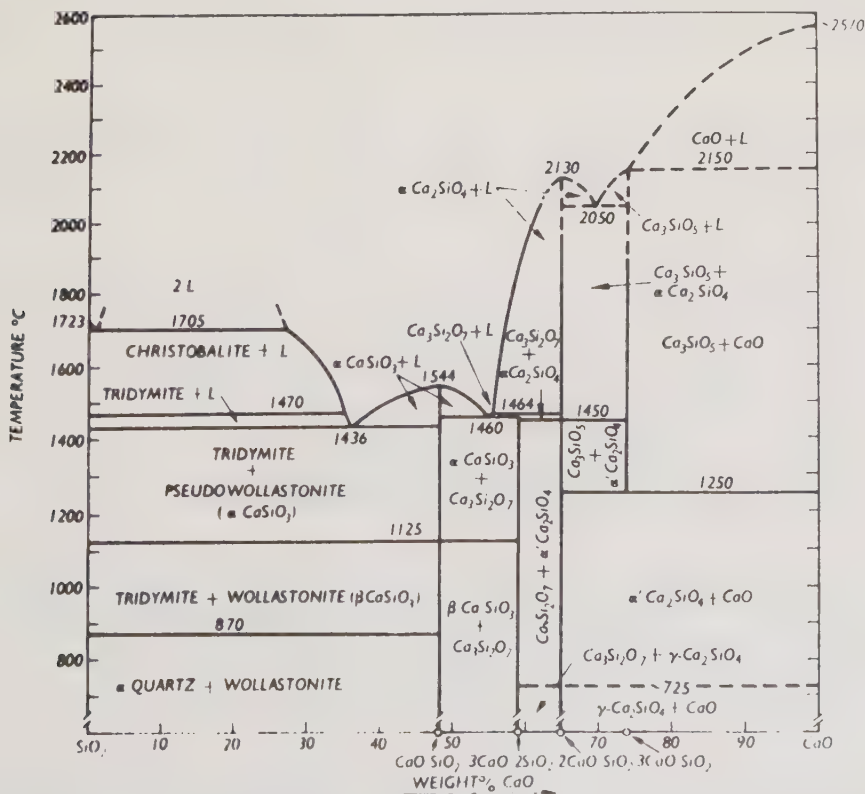


Fig. 1 - Diagramme des équilibres du système $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, mis à jour par Lea /6/.

On voit qu'il existe quatre types de silicates calciques.

Le métasilicate, CS , est connu sous trois formes allotropiques : la wollastonite β (triclinique) et la parawollastonite (monoclinique), toutes deux stables à basse température ; la wollastonite α ou pseudo-wollastonite (triclinique), stable à haute température. Aucune de ces formes ne réagit avec l'eau. Le CS α peut se rencontrer dans les laitiers de haut-fourneau et dans les enduits internes des fours à ciment.

Le disilicate tricalcique (appelé également rankinite), C_2S_3 , n'a pu être isolé à l'état pur car il se dissocie dès $1464^\circ C$. Il est monoclinique.

Le silicate dicalcique C_2S (ou orthosilicate calcique Ca_2SiO_4), présente entre la température ambiante et $1500^\circ C$, cinq formes cristallines. Le schéma, figure 2, dû à Niesel et Thormann/12/, indique les séquences des transformations allotropiques par chauffage.

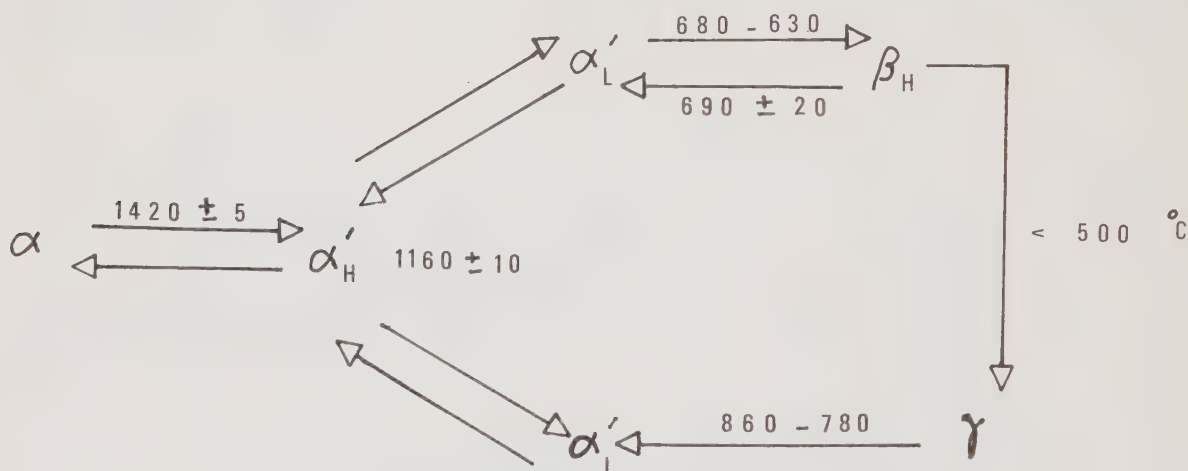


Fig. 2 - Schéma de transformations allotropiques du silicate dicalcique.

Une seule forme est thermodynamiquement stable à la température ambiante, la forme γ dite basse température ou calcio-olivine. Elle est orthorhombique. On la rencontre dans les laitiers et les clinkers de ciment Portland. Le C_2S γ est inerte à l'eau.

Les autres formes sont instables ou métastables à la température ambiante, à moins qu'elles ne soient stabilisées par la présence d'impuretés.

La forme $C_2S \beta$ ou larnite nous intéresse particulièrement puisqu'elle est réactive à l'eau. Elle est un des constituants importants du clinker Portland. Elle existe aussi dans les laitiers, les céramiques et les pouzzolanes. Elle est monoclinique. La transformation monotrope $\beta \rightarrow \gamma$ se fait avec une relativement forte augmentation de volume (de l'ordre de 12 %), d'où son effusement. Sa stabilité dépend de plusieurs facteurs : taille des grains, défauts de stoechiométrie, impuretés en solution solide, conditions de refroidissement, etc.../13 - 14 - 15/.

Les formes $C_2S \alpha$ (hexagonale) et $C_2S \alpha'$ ou brédigite (orthorhombique) ne sont stables qu'à haute température. Toutefois, elles peuvent être présentes dans les laitiers et les clinkers (16).

Le silicate tricalcique, C_3S , est le constituant de loin le plus actif des ciments Portland. Le Châtelier, dès 1882, avait signalé son existence et son rôle dans les ciments, bien qu'il n'ait pu le préparer en raison de sa décomposition avant fusion. On peut également le trouver dans les laitiers. Il a fait l'objet de très nombreuses recherches (voir la synthèse bibliographique de Guinier et Regourd /14/ présentée au récent Symposium de la Chimie du Ciment à Tokyo).

Par des études de structure extrêmement fines, six variétés allotropiques du C_3S entre la température ambiante et 1100°C ont été révélées. Ces variétés, contrairement au polymorphisme du C_2S , ne correspondent pas à des changements très nets de l'arrangement des ions dans le réseau, mais à de très faibles déplacements des groupes structuraux.

Le tableau I, établi par Regourd /15/ récapitule les principales caractéristiques des formes allotropiques du C_3S .

Il existerait également d'autres variétés. La forme monoclinique M_I se subdiviserait en M_{Ia} et M_{Ib} différant par le rapport de leurs paramètres a/b /17e/. De même les formes tricliniques T_I et T_{II} auraient chacune une variante haute et une variante basse température /18/.

Toutes les formes allotropiques du C_3S sont hydrauliques.

Tableau 1

Propriétés caractéristiques des transitions du silicate tricalcique

Température de transition °C	Effets caractéristiques		Type de transition *	Forme cristalline *	Groupe spatial
	Rayons X	ATD			
1 050	Changement de symétrie, déformation continue de la maille.	Pas de signal décelé.	Type a continu.	Rhomboédrique (R)	R 3m
				Monoclinique II (M _{II})	C ₁ m ₁
990	Pas de changement de symétrie, changement du volume de la maille.	Petit signal réversible.	Type a discontinu.	Monoclinique I (M _I)	C ₁ m ₁
980	Changement de symétrie, changement de volume de la maille initiale ; surstructure.	Signal intense et bref, réversible.	Type a + b discontinu.	Triclinique III (T _{III})	C ₁
920	Pas de changement de symétrie, pas de changement de volume de la maille initiale. Seconde surstructure possible.	Signal intense et bref, réversible.	Type b discontinu.	Triclinique II (T _{II})	C ₁
600	Pas de changement de symétrie, petite déformation de la maille, seconde surstructure.	Signal large, réversible avec une forte hystérèse au refroidissement.	Type a discontinu.	Triclinique I (T _I)	C ₁
* Type a : réduction des degrés de liberté des vibrations thermiques. Les groupes structuraux sont légèrement déformés mais leur périodicité n'est pas affectée. Type b : défauts d'empilement des motifs hexagonaux, surstructure qui n'affecte pas le volume de la maille élémentaire initiale.					

b) solutions solides

En fait, dans les clinkers de ciment Portland le C₃S et le C₂S n'existent pas à l'état pur mais à l'état de solutions solides d'oxydes mineurs. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle on continue à les appeler sous leur nom donné en tant que phases minéralogiques, respectivement alite et bélite.

Du point de vue de leur structure cristalline, ces composés impurs ne diffèrent que très peu des précédents, ainsi que l'ont montré de nombreux chercheurs dont, en France, l'équipe du C.E.R.I.L.H*.

actuellement animée par Regourd /13, 14, 15, 19, 20, 21, 22/. Les légères différences concernent surtout le degré d'ordre de structure ; en effet l'intégration des éléments étrangers dans le réseau affecte celui-ci par des distorsions variables avec la nature, la taille et la dimension de ces éléments. L'effet le plus important de ces derniers est de stabiliser à température ambiante les formes allotropiques n'existant qu'à haute température.

Les alites du clinker se rencontrent sous les trois formes : tricliniques, monocliniques et trigonales. Les deux premières, surtout la seconde (métastable), sont les plus fréquentes /23/. Elles peuvent contenir jusqu'à 3 % d'oxydes mineurs, variables d'un clinker à l'autre mais toujours en rapport avec la composition du milieu matriciel, ainsi que l'a constaté Terrier par ses analyses à la microsonde électronique /24/. Les ions étrangers (généralement Ca^{2+} en excès, Al^{3+} , Mg^{2+} , puis en proportion moindre Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Cr^{6+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , P^{5+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , etc.. peuvent soit substituer Si^{4+} ou Ca^{2+} , soit occuper des sites vancants ou interstitiels. Des ions de la famille des terres rares peuvent favoriser l'introduction d'un excès de CaO et, par suite, modifier le type du réseau /25/.

Les bélites du clinker sont pratiquement identiques à C_2S β stabilisé par B_2O_3 /26/. Elles peuvent contenir jusqu'à 5 % d'oxydes mineurs /24/. D'après Forest /27/, ce sont principalement des solutions solides de substitution de Si^{4+} ou de $\text{Si}^{4+} + \text{Ca}^{2+}$ avec défaut d'oxygène, de formule générale : $\text{Ca}_2 \text{M}_x \text{Si}_{1-x} \text{O}_{4-x/2}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$).

Il ressort de cet examen de la nature des silicates :

- qu'ils possèdent un haut degré de polymorphisme,
- que leur composition chimique n'est pas en général exactement stoechiométrique,
- qu'ils ont presque tous, une basse symétrie cristallographique (de triclinique à trigonale à température ambiante),
- qu'ils ont une très grande aptitude à intégrer des éléments étrangers.

En résumé, il convient de considérer ces silicates plus comme des édifices cristallins que comme des composés chimiques /Lafuma, 29/.

Il s'en suit une certaine difficulté pour identifier et doser chacune des formes d'autant que les paramètres cristallographiques n'ont pas toujours été nettement déterminés bien que de nombreuses approches aient été récemment effectuées /14 - 17 - 28/.

Seuls, le C_2S β et les bélites d'une part et toutes les formes du C_3S et les alites d'autre part, sont doués de propriétés hydrauliques. Celles-ci semblent résulter du désordre de la structure provoqué par l'incertitude des impuretés. Plus le désordre est grand, plus le silicate est réactif à l'eau /30/. Elles pourraient également être dues à la coordination irrégulière des ions Ca, ainsi qu'à la présence, dans le cas de C_3S et des alites, de trous adjacents à ces ions /31/.

I.111.2 Synthèse et caractéristiques des produits étudiés

Tous nos échantillons ont été préparés par cuissons répétées de mélanges à base de carbonate de calcium pur et de gel de silice pour chromatographie. Ces cuissons ont été effectuées dans un four électrique à résistances en super-Kanthal permettant de se maintenir à 1650° et possédant une chambre isotherme de relativement grand volume (environ 3 litres). Les produits ont donc pu être préparés par assez grosse quantité (de l'ordre de 750 g), toutefois limitée par la capacité de 600 ml du creuset en platine. Avant la première cuisson, le mélange d'abord gâché à l'eau, a été malaxé mécaniquement à grande vitesse, compacté en petites éprouvettes cylindriques puis séché en étuve. Les cuissons ont duré chacune huit heures. Intermédiairement, les éprouvettes ont été broyées, regâchées à l'eau puis re-séchées. Le refroidissement a toujours été opéré par trempe à l'air à partir d'une température de $1200^\circ C$.

L'avancement de la combinaison de CaO à SiO_2 a été suivi par diffractométrie de rayons X et par détermination de la teneur en chaux libre à l'aide de la méthode dite I.S.O. basée sur l'extraction à l'éthylène-glycol chaud, qui convient très bien dans ce cas ainsi que nous l'avons montré dans une étude antérieure /32/.

Ce mode de préparation, à partir de $CaCO_3$ et de gel de silice préconisé notamment par Polivka et coll. /33/, a été préféré à celui qui fait intervenir l'orthosilicate d'éthyle et le nitrate de calcium. En effet Mircea a constaté que ce deuxième mode donnait des cristaux 8 à 10 fois plus gros que le premier /34/.

Pour le C_3S , les cuissons à $1600 \pm 20^\circ C$ ont été répétées 3 fois. Cette haute température permet d'être assuré d'une meilleure homogénéité de la combinaison chaux-silice /35/. Les produits que nous avons obtenus donnent par diffraction de rayons X et par micro-analyse thermique différentielle des résultats (fig. 3 et 4), conformes aux données de Guinier et Regourd /14/ ainsi qu'à la fiche A.S.T.M. 17-445. Il reste parfois un peu de CaO non combiné, jusqu'à 1,87 %.

Pour les alites, nous avons opéré un peu différemment. Le mélange a été effectué suivant la méthode de co-précipitation mise au point par Longuet /36/. A la silice pure pour chromatographie, nous avons ajouté en proportions voulues les solutions aqueuses de nitrates de calcium, d'aluminium et de magnésium, puis de carbonate d'ammonium ammoniacal. Le coprécipité obtenu a ensuite été traité comme le C_3S . Deux types d'alites ont ainsi été préparés, l'un ayant pour composition $C_{54}S_{16}AM$, l'autre $C_{302}S_{101}A_2M_{10}$, compositions respectivement proposées par Jeffery /28/ et par Midgley et Fletcher /37/. L'examen des figures 3 et 4 montre que les deux alites sont monocliniques inversées (dites ainsi, parce que légèrement différentes de la forme monoclinique équivalente du C_3S pur). Elles se rattacheraient à la variante M_{1b} de Woermann et coll. /17e/. Elles ne contiennent pas de C_3A libre. La première ne renferme que 0,40 % de CaO libre, la seconde 2,92 %.

Le C_2S β et la bélite étant pratiquement semblables, nous n'avons préparé que le premier, mais de deux façons. Dans un cas, nous avons ajouté 0,5 % de B_2O_3 pour stabiliser la forme β . Dans un autre, nous avons opéré comme Yannaquis /13/ sans stabilisant, mais en évitant de chauffer au-dessus de $1250^\circ C$. Les diffractogrammes X correspondants ont montré qu'ils étaient identiques. Plus d'une dizaine de cuissons ont été effectuées mais sans parvenir à combiner tout CaO bien que le rapport global C/S soit de 2,99. L'échantillon retenu (fig. 3 et 4) en contient encore 4,86 %.

La composition de tous les produits a bien entendu été vérifiée par analyse chimique.

Par ailleurs, nous les avons examinés par spectrométrie infrarouge. La figure 5 montre la partie des spectres relative au domaine de la large bande des vibrations de valence de la liaison $Si - O$. On remarquera d'une part la très nette distinction entre C_3S , C_2S β et les deux alites (pratiquement confondues), d'autre part, grâce à une bonne résolution spectrale de l'appareillage, le grand nombre de vibrations obtenues pour les deux silicates purs. Ces vibrations multiples résultent de ce que les groupements tétraédriques SiO_4 , bien qu'indépendants (C_2S et C_3S font partie dans la classification des silicates du groupe des nésosilicates), sont associés dans leurs réseaux respectifs avec une dissymétrie suffisante pour lever la dégénérescence des vibrations fondamentales $Si - O$.

Tous les échantillons ont été amenés par broyage à une finesse Blaine* comprise entre 1600 et 3000 cm^2/g .

* La finesse Blaine est une mesure de la surface spécifique faisant l'objet d'un essai normalisé pour les ciments, basé sur la perméabilité à l'air d'un lit de ciment.

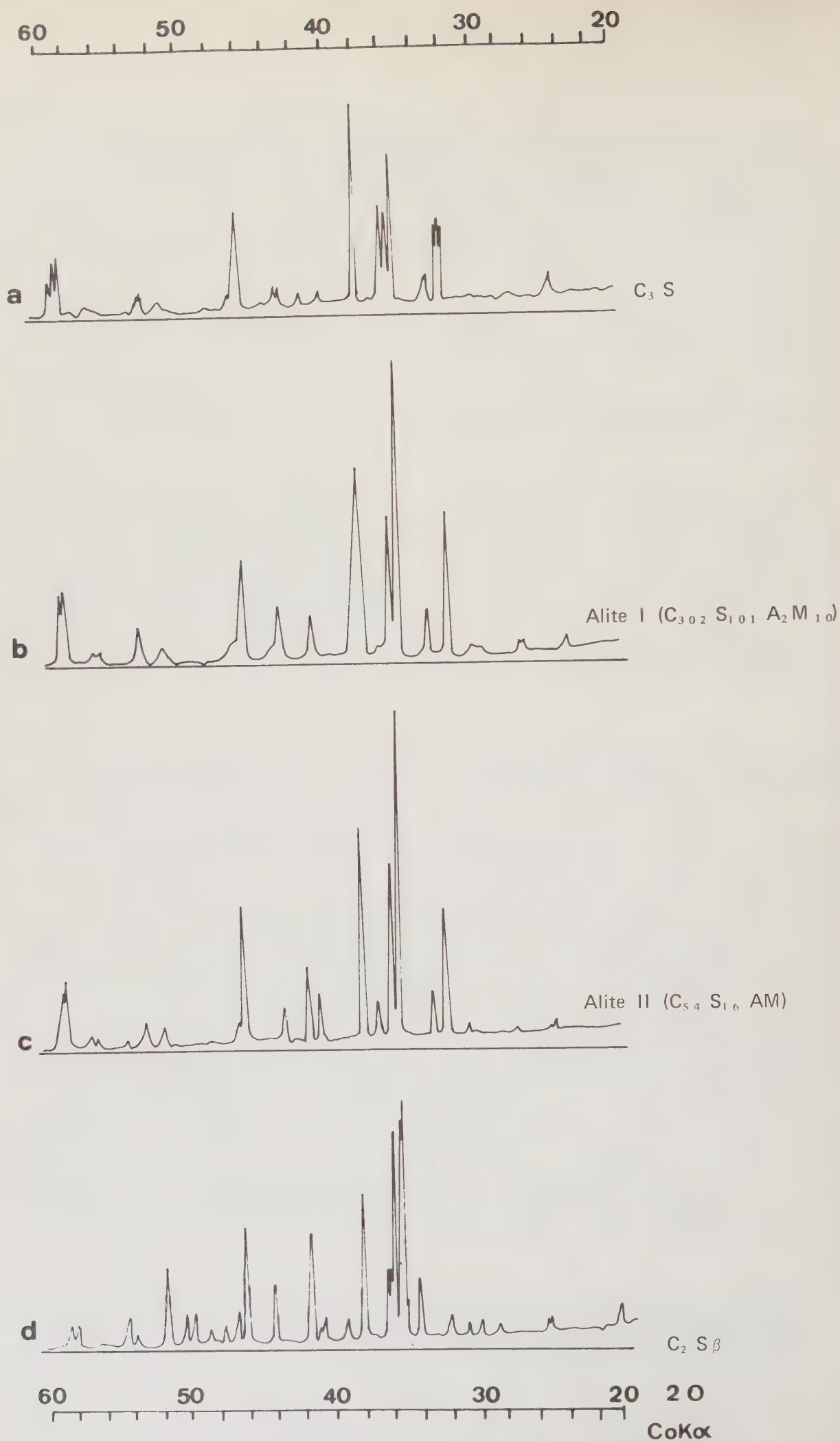


Fig. 3 - Diagrammes de diffraction de rayons X des silicates calcaïques anhydres étudiés.

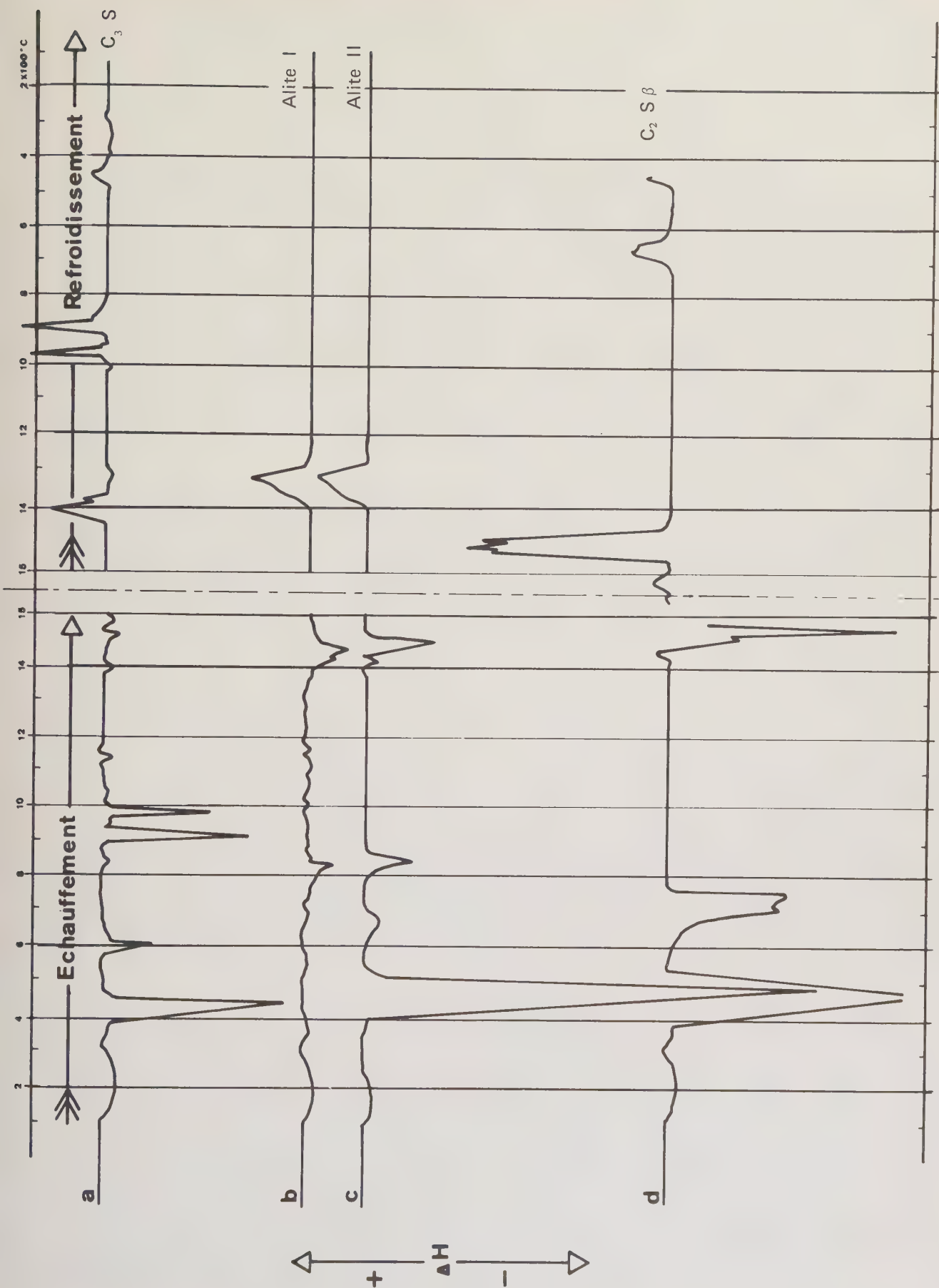


Fig. 4 - Courbes d'analyse thermique différentielle des silicates calciques anhydres étudiés.

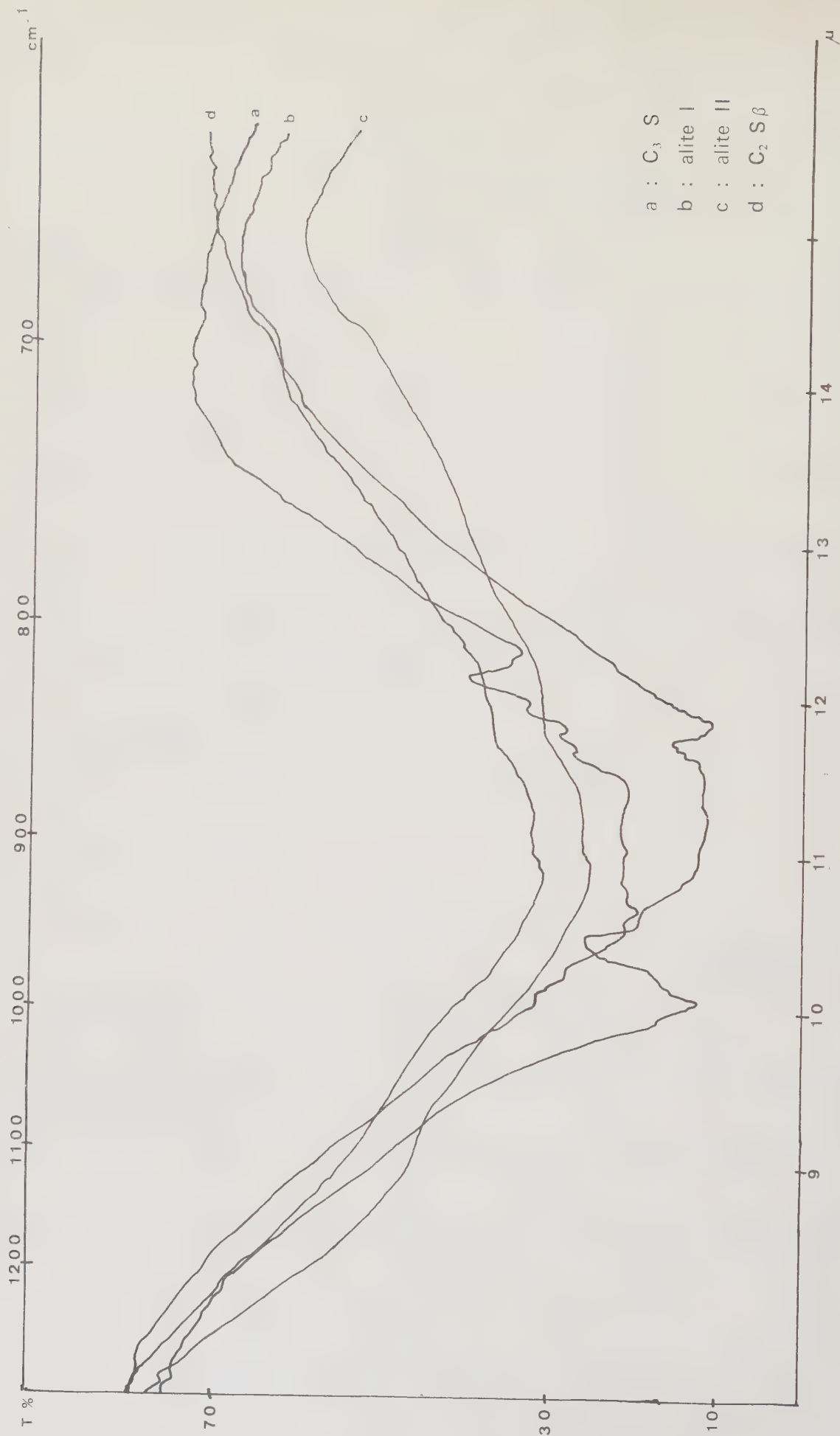


Fig. 5 - Spectres d'absorption infrarouge des silicates calciques anhydres étudiés.

I.112 Clinkers et ciments Portland

I.112.1 Généralités

Les clinkers de ciment Portland sont constitués presque essentiellement de silicates calciques hydrauliques. Ils renferment en effet, 50 à 75 % d'alite et 7 à 30 % de bélite à côté de 0 à 18 % d'aluminate tricalcique (C_3A) et 4 à 20 % d'alumino ferrite tétracalcique (C_4AF). La teneur moyenne pour les clinkers fabriqués en France, est respectivement pour chacun de ces constituants : 55 %, 23 %, 10 et 12 %. Les composés C_3A et C_4AF en raison de leurs solutions solides et de leurs cristaux très petits forment une phase apparemment vitreuse, dite interstitielle (parfois appelée célite). Rappelons que de la "chaux libre", oxyde de calcium non combiné, peut subsister à côté des minéraux principaux et que le Ciment Portland Artificiel (C.P.A.) est du clinker broyé auquel on a ajouté un peu de gypse pour régulariser la vitesse de prise.

L'importance des silicates du ciment n'est pas seulement quantitative. Elle résulte également du rôle prépondérant qu'ils ont dans les processus de prise et de durcissement au sein des mortiers et bétons. Les autres constituants n'interviennent qu'en modifiant la cinétique de ces processus (C_3A agit surtout au premier âge ; C_4AF est relativement peu réactif).

I.112.2 Choix et caractéristiques des matériaux étudiés

Au cours de notre travail, nous avons été amené à utiliser des clinkers et des ciments. Ce sont en effet des supports d'études de choix par le fait de leur richesse en silicates hydrauliques ainsi que par celui de la connaissance déjà acquise de leurs propriétés physico-mécaniques et de leurs caractéristiques technologiques. En outre, ils nous ont permis d'économiser nos stocks de silicates qui sont des produits difficiles à élaborer correctement.

Nous avons retenu principalement trois clinkers et 4 ciments C.P.A. que nous désignerons respectivement par A'B'C' et A, B, C, D. Les clinkers et C.P.A. AA', BB', CC' se correspondent, c'est-à-dire proviennent de la même cimenterie. A signaler qu'ils sont de même origine que ceux utilisés par J. Baron pour son travail de thèse de Doctorat sur "la fissuration du béton par hydratation localement différée du ciment" /38/. Ces matériaux ont été choisis en raison de leur composition minéralogique potentielle nettement distincte entre eux, notamment en ce qui concerne C_3S et C_3A (voir Tableau II). La composition dite potentielle correspond à un état d'équilibre idéal des différentes phases et se calcule à partir des résultats de l'analyse chimique au moyen des formules de Bogue /1, 39/.

TABLEAU II

COMPOSITION MINÉRALOGIQUE POTENTIELLE

		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaCO ₃	CaSO ₄	CaO libre
C L I N K E R	A'	41,5	28,4	14,4	8,0	0,9	0,7	2,2
	B'	58,6	15,3	1,4	15,1	1,4	traces	2,2
	C'	65,0	16,0	8,0	5,3	0,3	< 0,1	1,2
C . P . A .	A	38,1	25,5	15,8	7,3	1,9	4,8	1,8
	B	53,4	18,7	2,2	14,0	3,1	3,4	1,5
	C	62,8	15,7	8,4	4,9	1,3	2,6	1,3
	D	41,0	24,5	16,5	7,0	1,0	5,0	3,0

A titre indicatif, nous donnons les diagrammes de diffraction X (fig. 6), d'analyse thermique différentielle (fig. 7) et d'absorption infrarouge (fig. 8) de quelques uns des clinkers et ciments. Dans l'ensemble, les allures de courbes sont analogues, à l'intensité près des pics, celle-ci étant fonction de la teneur des minéraux représentés. Le clinker A et son ciment correspondant A' renferment d'après la diffraction X du sulfate de potassium.

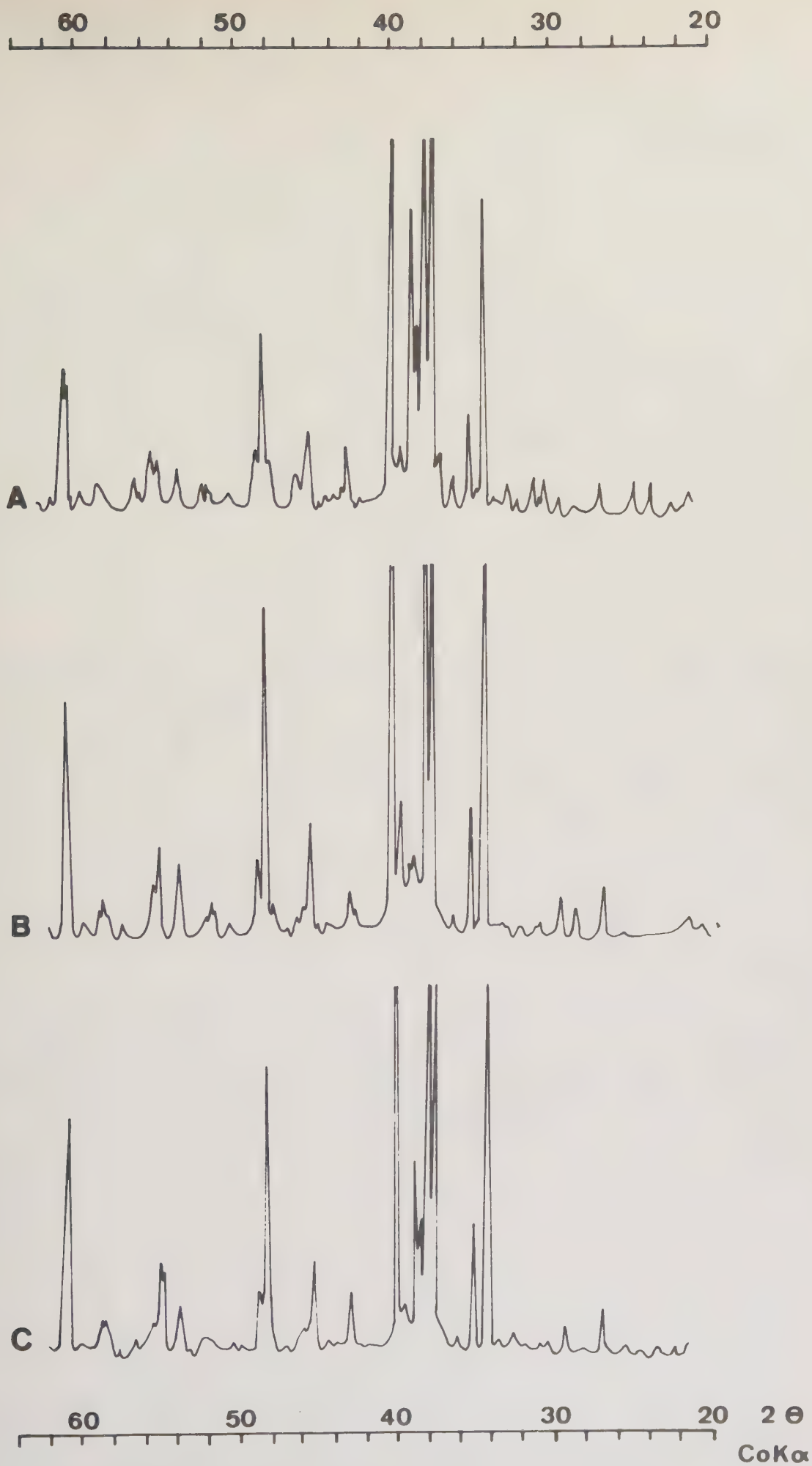


Fig. 6 - Diagrammes de diffraction de rayons X
des clinkers étudiés.

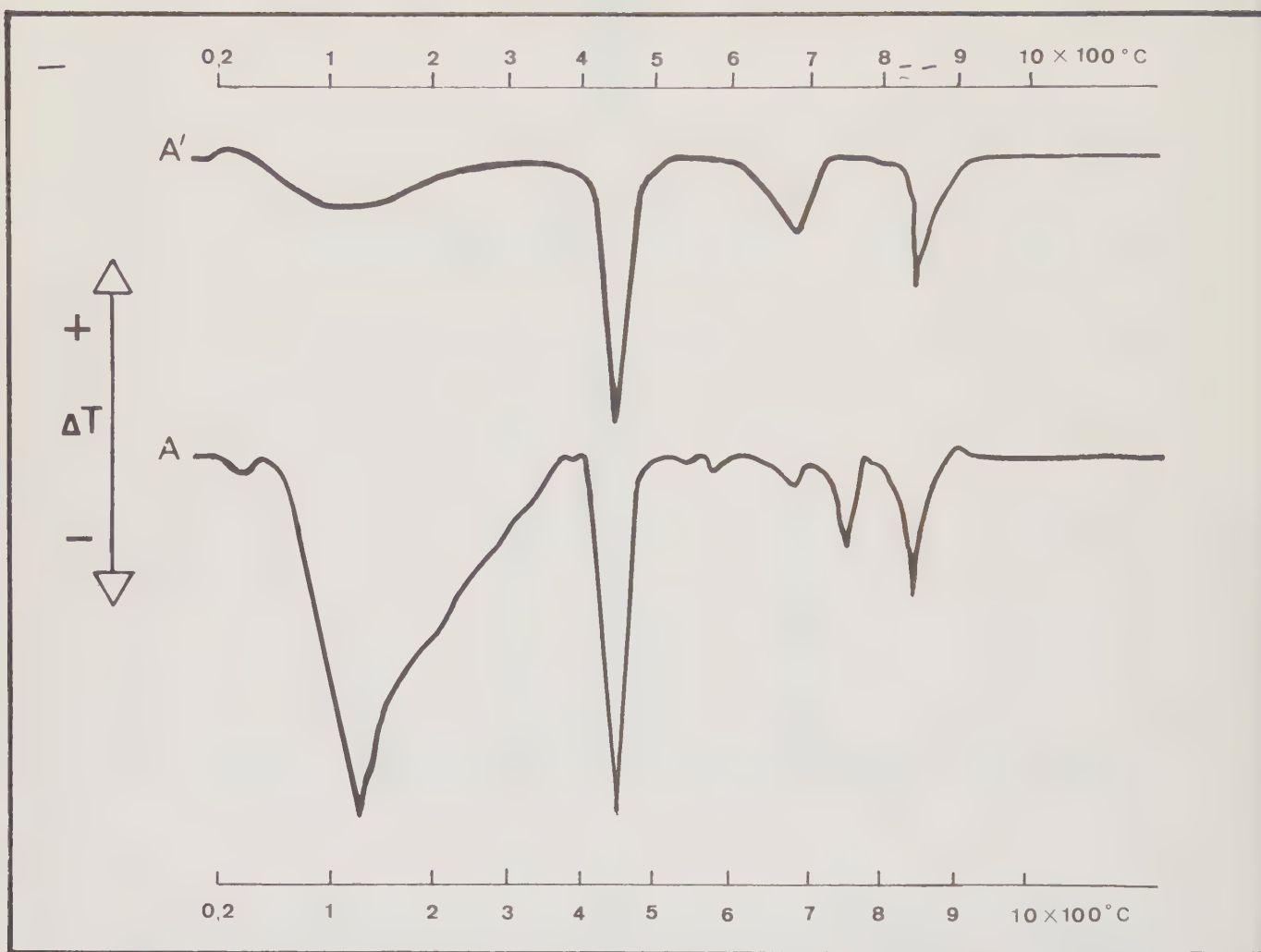


Fig. 7 - Courbes d'analyse thermique différentielles du Clinker A',
et du ciment A de même origine.

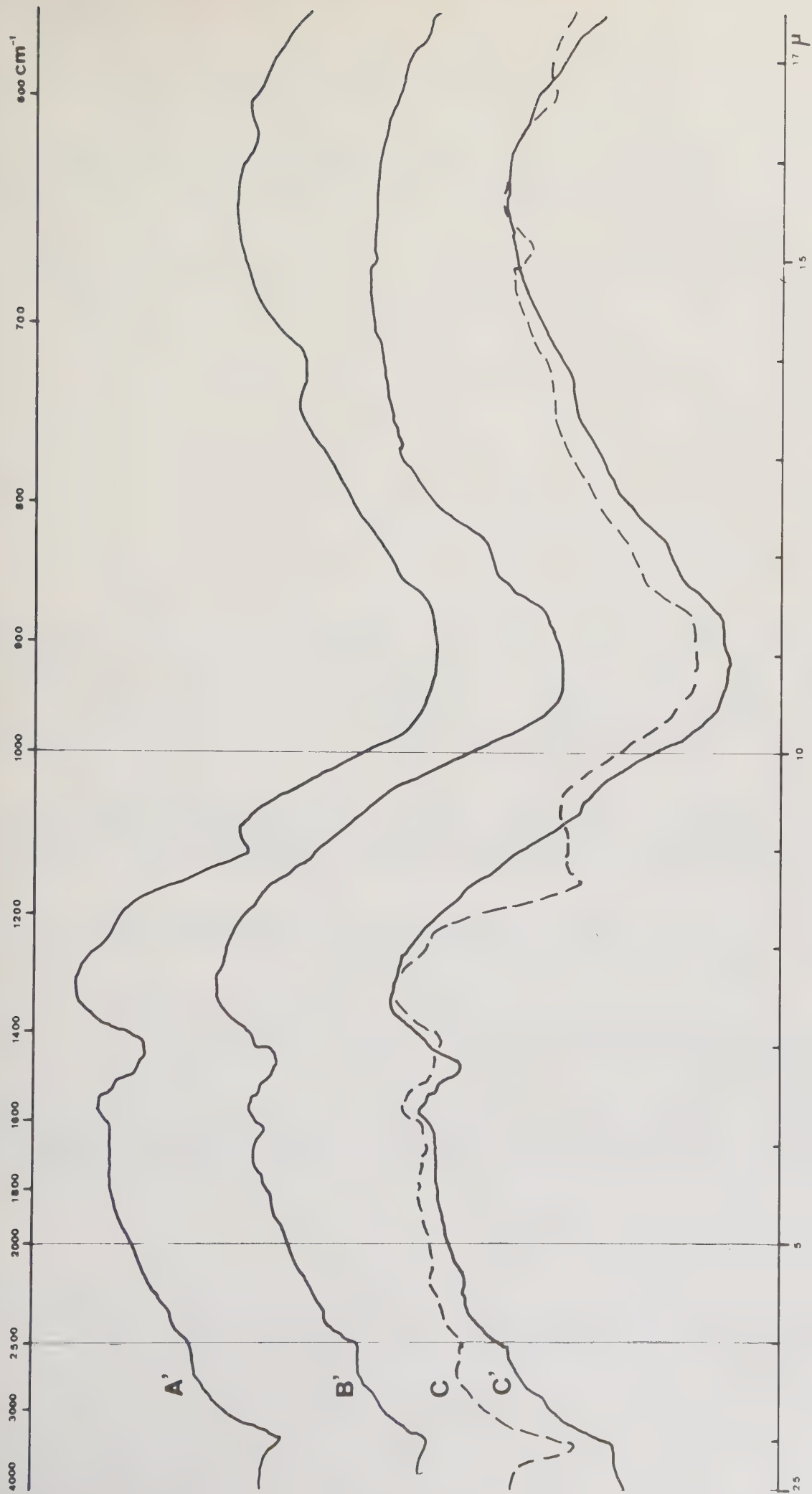


Fig. 8 - Spectres d'absorption infrarouge des clinkers A', B' C' et du ciment C.

Il nous paraît tout d'abord indispensable de préciser dans quelle acception nous utilisons le vocable "hydratation". En effet, pour les chimistes, l'hydratation est le phénomène par lequel l'eau se fixe chimiquement sur un corps (cas de CaO qui devient Ca(OH)_2). En "Chimie du ciment", par hydratation, il faut entendre tous les modes d'action de l'eau sur les constituants des liants hydrauliques. Ces modes sont nombreux : dissolution, ionisation, hydrolyse, solvatation, adsorption et enfin hydratation stricto-sensu. A défaut d'autre mot pour exprimer l'action globale de l'eau dans les mécanismes de prise et de durcissement de nos produits, nous emploierons "hydratation" dans son acception élargie.

I.121 Silicates calciques hydratés

I.121.1 Généralités sur les composés du système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Les silicates calciques hydratés* existent à l'état naturel (peu abondants) et synthétique sous de nombreuses formes. Cependant, toutes ces formes ne sont pas nettement définies. En effet, leur étude est rendue particulièrement ardue par la variation quasi continue de leur composition chimique et de leur structure. La difficulté de l'étude des équilibres de phases du système $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ est d'ailleurs bien connue. En outre, bon nombre de ces formes sont instables ou métastables à température ambiante, et se cristallisent à l'échelle sub-microscopique. A signaler que certaines espèces naturelles comme la nékoïte ou l'okénite n'ont pu être synthétisées alors que des produits de synthèse bien qu'instables peuvent persister longtemps dans les conditions ambiantes.

Ils se caractérisent tous par leur très grande insolubilité dans l'eau et par la lenteur de leur hydrolyse.

Leur synthèse se fait généralement par voie hydrothermale (température et pression supérieure respectivement à 100°C et 1 atmosphère).

L'équipe russe de Belov /40/ et l'équipe anglaise de Taylor /41/ ont particulièrement étudié leur structure cristallographique. Presque toutes les formes appartiennent du point de vue classification structu-

* Que nous appellerons également dans ce qui suit, hydrosilicates calciques et que nous représenterons par $\text{C}_x \text{S Hy}$ avec x et y égaux aux rapports molaires respectivement C/S et H/S.

rale aux ino et phyllo-silicates.

Nous donnons, Tableau III, une classification de ces formes établie par Taylor /41 b/, que nous avons modifiée et complétée pour tenir compte des récentes acquisitions bibliographiques /6, 42, 43, 44/.

De ces hydrosilicates, seuls nous intéressent ceux qui sont issus des silicates calciques hydrauliques par hydratation à température ambiante. La précision donnée relative à la température a son importance car les produits de néoformation à basse et relativement haute température ($> 100^{\circ}\text{C}$) diffèrent très sensiblement. Dans le second cas qui intéresse la technologie des bétons autoclavés, on obtient certains des C_xSH_y du Tableau III, mais dans un état toujours bien cristallisé. Dans le premier cas, on ne peut obtenir que des C_xSH_y mal cristallisés.

Taylor /41/ a créé un groupe spécialement pour ces hydro silicates calciques "mal cristallisés", c'est-à-dire ceux qui ne peuvent donner dans les diffractogrammes X que les raies h k o. Il l'a même subdivisé (voir Tableau III) en hydrosilicates "semi-cristallisés" et "quasi-amorphes" suivant qu'ils présentent ou non des raies de diffraction supplémentaires à celles relatives aux distances réticulaires de 3,04 Å, 1,82 Å et 2,78 Å.

Ces composés sont encore plus mal définis que les précédents, non seulement en raison de l'absence de paramètres cristallographiques, mais aussi d'une composition chimique très vague qui ne peut être représentée que par la formule globale $\text{C}_{0,5 \text{ à } 3} \text{SH}_{0 \text{ à } 2}$. De plus, leur étude se heurte à la lenteur des réactions d'équilibre, à la dimension colloïdale des particules, à la solubilité congruente, au caractère zéolithique de la rétention d'eau, aux propriétés échangeuses d'ions, etc...

Brunauer /45/ les avait rattachés au groupe tobermoritique parce que les 3 raies signalées précédemment, leur conféraient une analogie de structure avec la tobermorite naturelle, $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_6$ dont ils n'auraient été que des variétés dégénérées. Taylor /41 b/ vient de constater que leur structure découle davantage de celle de la Jennite $\text{NC}_8\text{S}_5\text{H}_{11}$ que de celle de la Tobermorite. Aussi adopterons-nous sa proposition de désigner tous les hydrosilicates du groupe "mal cristallisés" par la formule C-S-H.

T A B L E A U I I I

CLASSIFICATION DES SILICATES CALCIQUES HYDRATES

GROUPE	COMPOSES $C_x S H_y$			COMPOSES $C_x S H_y X_z^*$	
	NOM	FORMULE	SYSTEME CRISTALLIN	NOM	FORMULE
I. $C_x S H_y$ à structure analogue à celle de la wollastonite	Nekoite Okenite Xonotlite Foshagite Hillebrandite	$C_3 S_6 H_8$ $C_3 S_6 H_6$ $C_5 S_5 H$ $C_4 S_3 H$ $C_2 S H$	triclinique triclinique monoclinique	Wollastonite Scawtite Jennite Miserite	$CS=0$ $C_7 S_6 H_3 \bar{C}^{**}$ $N C_2 S_6 H_{11}$ $K C_2 S_{10} H_3$
II. Groupe Tobermoritique	Tobermorite 14 Å Tobermorite 11 Å Tobermorite 9,3 Å Tobermorite 12,6 Å Tobermorite 10 Å	$C_5 S_6 H_9$ $C_5 S_6 H_5$ $C_5 S_6 H$? ?	triclinique ?	Tobermorite 9,7 Å	$C_7 S_6$
III. Groupe Gyrolite	Phase Z Truscottite Gyrolite Riversideite ? ou Crestmoreite	$C S_2 H_2$ $C_6 S_{10} H_3$ $C_8 S_{12} H_9$ serait analogue à tobermorite 9,3 Å	trigonale hexagonale	Reyerite	$K C_2 S_{10} H_{15}$
IV. $C_x S H_y$ à structure analogue à $C_2 S \gamma$.	Calciochondrodite	$C_5 S_2 H$		- - Kilchoanite Calciochondrodite fluorée.	$C_2 S$ $C_2 S_2$ $C_3 S_2$ $Ca_6 (SiO_4)_2 F_2$
V. Groupe Afwillite	Afwillite	$C_3 S_2 H$ $C_2 S H$			
VI. $C_x S H_y$ mal cristallisés	Semi cristallisés C - S - H (I) C - S - H (II) ----- Quasi amorphe C - S - H	$C_{0,8-1,5} S H_y$ $C_{1,5-2} S H_y$ $C_{0,5 \text{ à } 3} S H_0 \text{ à } 2$			
DIVERS	Tacharine Suolunite Rosenhahnite Rustumite Dellaite (phase Y) - ? Tungussite	$C S H$ $C S H$ $C_3 S_3 H$ $C_4 S_2 H$ $C_6 S_3 H$ $C_6 S_2 H_3$ $Ca_6 (Si_2O_7) (SiO_4) (OH)_2$?		Cuspidine Tilleyite	$Ca_4 (Si_2 O_7) F_2$ $C_5 S_2 \bar{C}_2$

* X'anions ou cations étrangers avec z = rapport molaire X/S

** $\bar{C} = CO_2$

I.121.2 Hydrosilicates calciques du type "semi-cristallisé"

A la température ambiante, l'équilibre entre d'une part, une solution d'hydroxyde de calcium et de silice et d'autre part, la phase solide définie par le rapport molaire C/S est représenté par la courbe en trait plein de la figure 10 obtenue par Taylor /46/ à 17°C, puis confirmée par de nombreux chercheurs dont Kalousek /47/ et Greenberg et Chang /48/, (courbes en tireté et en pointillé obtenues à 25°C).

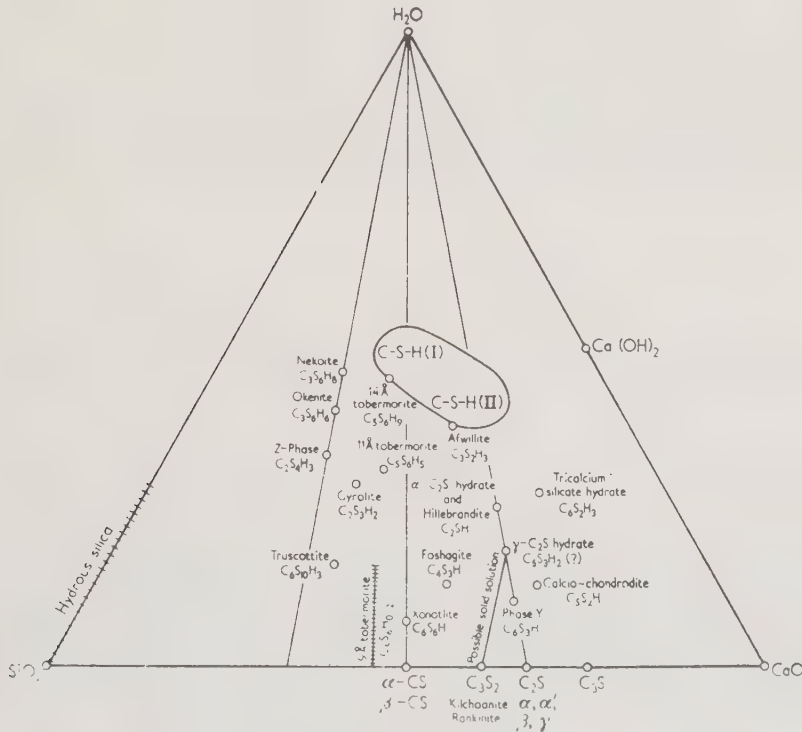


Fig. 9 - Diagramme triangulaire des équilibres de phases du système CaO-SiO₂-H₂O.

Nous donnons, fig. 9, le diagramme triangulaire du système CaO-SiO₂-H₂O, établi par Taylor /41 a/. Il permet de situer parmi les autres C S H le domaine des hydrosilicates mal cristallisés comprenant les formes C-S-H (I) et C-S-H (II).

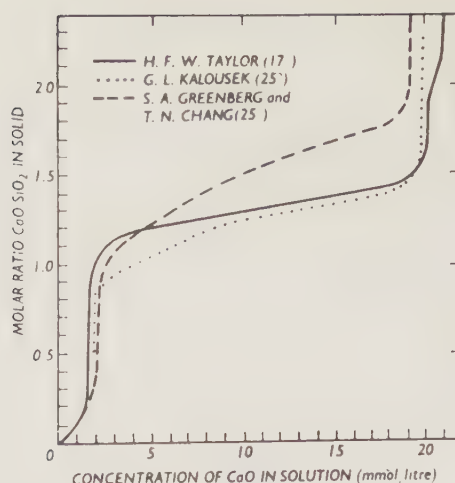


Fig. 10 - Courbes d'équilibres entre les phases solides C-S-H et leurs solutions (d'après Lea /6/).

Pour une concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comprise entre 1 et 2 millimoles par litre, il existe une première invariance entre la solution et un C-S-H monocalcique. Lorsque la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ croît jusqu'à 20 mM/l, le rapport C/S du composé solide croît jusqu'à 1,5. Au voisinage de la saturation en chaux, il existe une deuxième invariance entre la solution et un silicate hydraté très mal défini mais ayant un rapport C/S toujours supérieur à 1,5. Taylor a appelé C-S-H (I) et C-S-H (II) les deux composés formés /46/.

Le C-S-H (I)* est le composé monocalcique que Le Chatelier /49/ avait mis en évidence par l'action d'une solution de chaux sur de la silice et qu'il pensait être identique à celui formé par l'hydratation des silicates calciques hydrauliques. En fait la composition chimique du C-S-H (I) varie entre $\text{C}_{0,8} \text{S}_y \text{H}_y$ et $\text{C}_{1,5} \text{S}_y \text{H}_y$, avec y de l'ordre de 2,5 à l'équilibre avec l'ambiance normale. La variation du rapport C/S ne modifie pas les spectres de diffraction de rayons X et d'électrons. Vraisemblablement, la structure du C-S-H (I) est constituée de maillons dit tétraédriques (anions $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$) pontés sur les rubans ou couches d'octaédres CaO_6 , (Belov /40/). Ces maillons pourraient être remplacés par des hydroxyles (OH) sans perturbation du réseau. L'augmentation de C/S ne correspondrait pas à un enrichissement en CaO mais à un appauvrissement en silice.

* encore parfois appelé CSH (B) selon la nomenclature de Bogue /50/.

A signaler que le C-S-H (I) existe à l'état naturel (forme de plombiërite) et qu'il peut se former au cours de la réaction avec l'eau de divers liants hydrauliques silicatés, de pouzzolanes, de mélanges chaux-argile, tant dans les conditions d'ambiance que dans les conditions hydrothermales.

Le C-S-H (II)* est l'hydrosilicate riche en CaO dont la composition chimique est comprise entre $C_{1,5} S H_y$ et $C_2 S H_y$. Son existence est assez controversée. Van Bemst /51/, Toropov /52/, Tamas /53/ l'ont confirmée, mais il est vrai en opérant à 60°C ou à partir de glycérate de chaux. Diamond /54-55/ n'a pas réussi à le préparer. En fait, il y a une très grande confusion entre le C-S-H (II) et la phase C-S-H dont il sera question au paragraphe suivant. Actuellement, le C-S-H (II) ne se distinguerait de C-S-H (I) que par l'habitus qu'il présente au microscope électronique : faisceau de fibres ou de microtubes pour le premier au lieu de pellicules froissées pour le second.

I.121.3 Hydrosilicates calciques du type "quasi-amorphe" ou phase C-S-H **

C'est la phase qui se forme lorsqu'on hydrate à température ambiante et avec une quantité limitée d'eau chacune des espèces de silicates hydrauliques : C_3S , alite, C_2S_β et bélite. Il est maintenant admis par tous que ces silicates donnent une même phase hydratée /51, 54-55, 56, 57/. Toutefois, dans un cas particulier, Brunauer et Kantero /56/ ont obtenu de l'afwillite C_3S_2H , par hydratation de C_3S dans un broyeur à billes avec un rapport eau/solide de 9. Ce cas pourrait s'expliquer par le fait que l'afwillite est la forme stable des C-S-H.

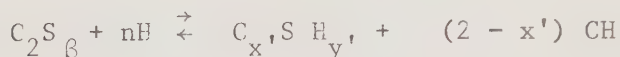
Cette phase joue un rôle extrêmement important dans les propriétés liantes de la pâte de ciment. Brunauer, à juste titre, l'a qualifiée de "cœur du béton" /58/. C'est elle qui, en effet, commande la plupart des caractéristiques techniques du béton, tant lors de la mise en oeuvre, qu'après durcissement : ouvrabilité, résistance mécanique et chimique, retrait ou gonflement, etc... Cela explique qu'elle ait fait et fait encore l'objet de très nombreuses recherches aussi bien fondamentales qu'appliquées. Il ne paraît pas utile d'insister sur les difficultés auxquelles on se heurte ; ce sont celles inhérentes à tout le groupe des C-S-H mal cristallisés avec en sus une accentuation due

* encore parfois appelé $C_2S H_2$ suivant la nomenclature de Bogue /50/.

** plus connue sous l'appellation de gel tobermoritique.

au fait que la composition et la structure varient avec le temps, avec la température et, dans une certaine mesure, avec la quantité d'eau initialement ajoutée au liant.

Les équations d'hydratation du C_3S et du C_2S_β peuvent être représentées par :



Les rapports molaires x ou x' , y ou y' varieraient au cours de l'évolution dans le temps ; notamment x serait, d'après certains auteurs, de l'ordre de 3 dès les premiers instants et se stabiliserait finalement vers 1,6 /56, 57/.

Ces hydrosilicates, bien que considérés comme quasi-amorphes car ils ne révèlent pratiquement pas de structure en diffraction de rayons X et d'électrons, ont cependant un certain caractère cristallin. En effet, l'observation au microscope électronique montre que leurs particules élémentaires ont une morphologie apparentée à celle des minéraux phylliteux. Ces particules, sans forme géométrique définissable, ont toujours des dimensions extrêmement réduites, en général inférieures à quelques milliers d'angströms pour une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines d'angströms. Certaines présentent l'habitus lamellaire de C-S-H I et d'autres celui fibreux attribué à C-S-H II. Il en résulte que le gel constitué par l'hydratation des silicates calciques a une très grande surface spécifique, de l'ordre de 250 à 400 m² g⁻¹.

Ils possèdent une très grande faculté de substitutions dans leur pseudo-réseau cristallin. Ainsi les ions Al^{3+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Zn^{++} y ont été décelés et s'y trouvent, soit parce que le silicate anhydre les contenait, soit parce que l'hydrosilicate formé a subi l'interaction des autres constituants présents /59, 60, 61/. Ces substitutions concernent, par exemple, le remplacement de $Ca^{2+} + Si^{4+}$ par 2 ions Fe^{3+} , ou celui de $Si^{4+} + 2 H^+$ par l'ion S^{6+} des sulfates (qui est tétraédrique comme le silicium). Par ailleurs, les ions Al^{3+} et Fe^{3+} peuvent substituer Ca^{2+} . Des modifications de l'habitus des particules de C-S-H ayant donné lieu à substitution ont été observées par microscopie électronique.

Dans les pâtes de clinker, on obtient également la phase C-S-H, mais en coexistence avec les phases provenant de l'hydratation de C_3A et de l'alumino-ferrite calcique. Ces dernières se présentent sous forme de solutions solides assez complexes : phase alumino-ferritique calcique hydratée, phase sulfo-alumino calcique hydratée, hydrogrenats ferro-silico aluminates calciques, etc... La phase C-S-H, en raison de son aptitude aux substitutions, semblerait être, dans ces milieux, moins bien définie que dans le cas de l'hydratation des silicates seuls.

I.122 Préparation des échantillons étudiés

I.122.1 Synthèse de C-S-H (I), de C-S-H (II) et de la phase (ou gel)* C-S-H.

Nous avons été amené à faire la synthèse de ces composés afin de mieux pouvoir les identifier dans nos systèmes hydratés.

- C-S-H (I). Diverses méthodes ont été proposées :

. action de l'eau de chaux sur la silice d'hydrolyse d'une suspension fraîche de C_3S très diluée /51/. Le rapport molaire C/S sera d'autant plus élevé que les eaux-mères seront plus concentrées.

. action de l'orthosilicate d'éthylé sur une solution de chaux /62/.

. double décomposition entre le silicate de sodium et soit le nitrate, soit le chlorure de calcium /55/.

Nous en avons fait la synthèse en procédant de deux façons :

- par double décomposition entre une solution d'oxychlorure de chaux et une solution alcoolique à 2 % d'orthosilicate d'éthyle (ou tétraéthoxysilane). Les C-S-H (I) obtenus ont un rapport C/S généralement compris entre 0,9 et 1,2.

- par hydrolyse de C_3S en suspension très diluée (rapport pondéral eau sur liant, E/L, = 400) et filtrée après plusieurs mois de conservation.

Le premier procédé est de loin le plus rapide. Le second, cependant, à l'avantage de donner un produit mieux cristallisé.

Dans les deux cas, nous avons obtenu des composés de caractéristiques semblables et, par ailleurs, analogues à celles trouvées dans la littérature pour C-S-H (I). Les courbes "a" des figures 11 (diffraction X), 12 (A.T.D.) et 13 (I.R.), ainsi que la photo I.a de la planche I du chapitre III. (Microscopie électronique) relatives à l'un de nos produits de synthèse, donnent ces caractéristiques.

* Dans ce qui suit, nous désignerons cette phase par gel, ce qui correspond d'ailleurs mieux à son état physique et permet de réserver le mot phase à une entité thermodynamique.

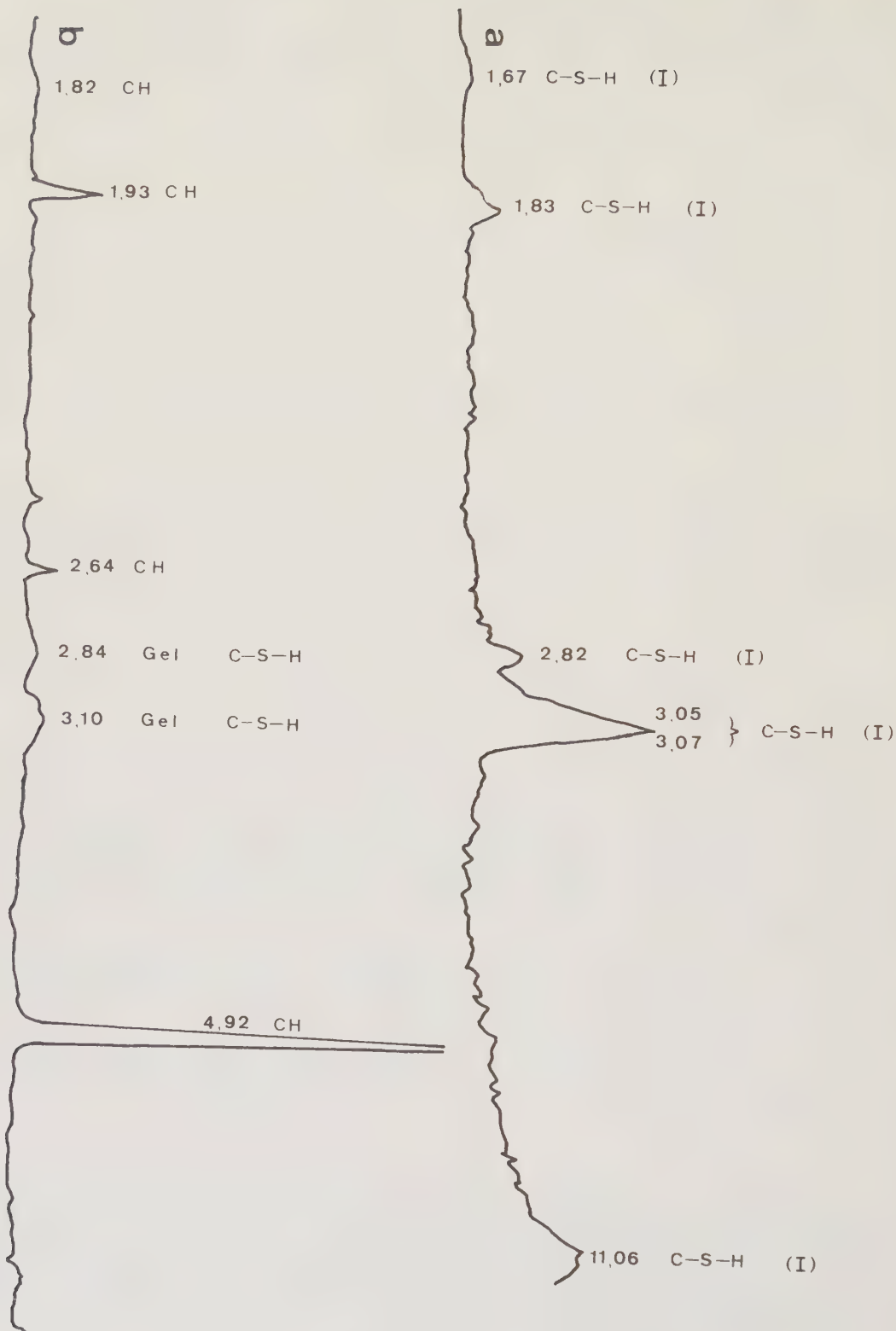


Fig. 11 - Spectres de diffraction de rayons X des silicates calciques hydratés étudiés.

a) C - S - H (I), seul

b) gel C - S - H, en présence de la phase chaux

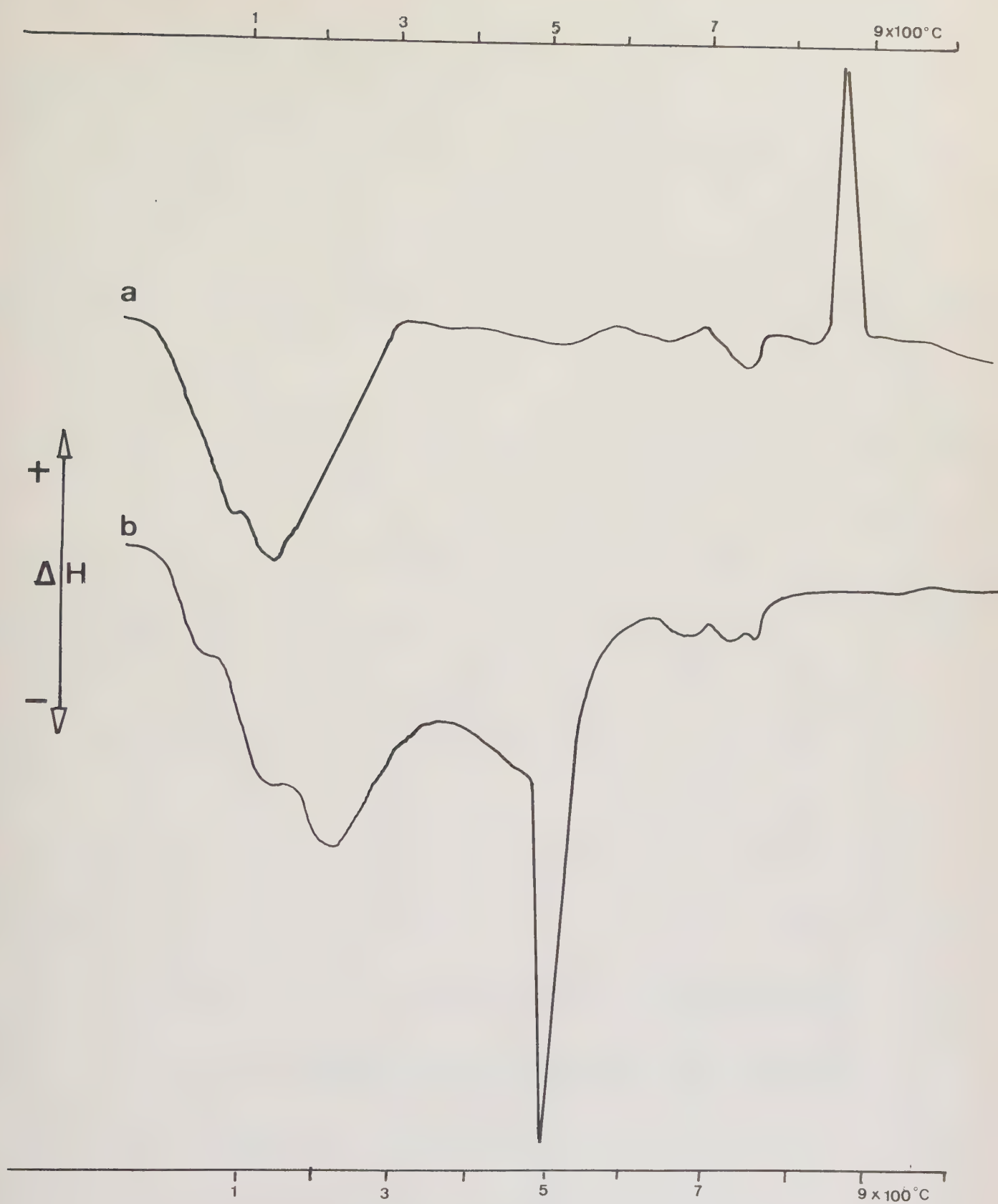


Fig. 12 - Courbes d'analyse thermique différentielle des silicates calcaïques hydratés étudiés.

a) C - S - H (I), seul

b) gel C - S - H, en présence de la phase chaux

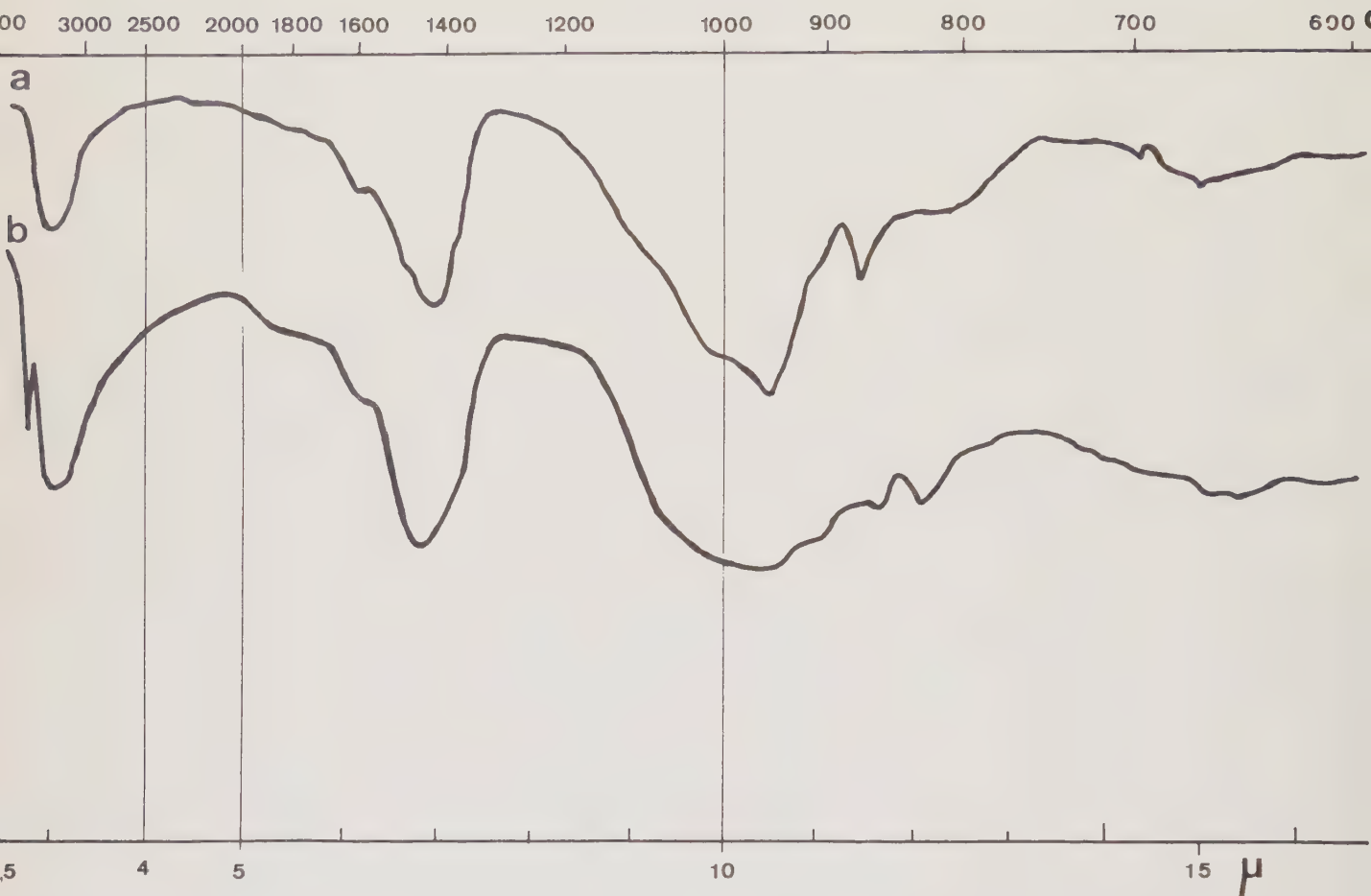


Fig. 13 - Spectres d'absorption infrarouge des silicates calciques hydratés étudiés.

- a) C - S - H (I), seul
- b) gel C - S - H, en présence de la phase chaux

- C-S-H (II). Bien que l'existence de ce composé soit controversée, nous avons essayé de le préparer en procédant, comme ci-dessus, par double décomposition entre solutions d'oxychlorure de chaux et de silicate d'éthyle. L'intérêt d'utiliser la solution d'oxychlorure au lieu d'eau de chaux réside dans la plus grande concentration en CaO solubilisé. Nous avons laissé en contact pendant près d'un mois, en veillant à ce que la concentration en CaO soluble reste constante. Les produits obtenus, exempts de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libre, avaient des rapports C/S compris entre 1,73 et 2,11 mais leurs caractéristiques physiques et structurales ne permettaient pas de les distinguer de C-S-H (I). Seule, leur morphologie observée au microscope électronique différait : habitus tubulaire au lieu du "voile plissé" caractéristique de ce dernier (photo Ib de la planche I, Chapitre III).

Gel C-S-H

Il se forme chaque fois que l'on hydrate les silicates calciques hydrauliques, que ce soit en pâte, c'est-à-dire avec rapport E/L faible (inférieur à 1), ou en suspension aqueuse.

Nous donnons sur les figures 11, 12 et 13 déjà citées, les caractéristiques structurales de l'un de nos produits de formule $\text{C}_{1,70} \text{S} \text{H}_{1,32}$ (voir courbes "b"). Son état de "gel" se manifeste nettement sur le diffractogramme X par la bosse étalée vers 3,07 Å au lieu du pic relativement aigu obtenu pour C-S-H (I). Sur le spectre infrarouge, l'aplatissement très net du domaine des vibrations de valence Si-O, vers 950-1000 cm^{-1} traduit bien une dispersion des énergies de liaison. Sa morphologie (voir photo Ic, planche I) n'est guère caractéristique ; elle se rapprocherait, par l'aspect des fragments pelliculaires plus ou moins repliés ou enroulés, de celle des microtubes de C-S-H (II).

Il doit être signalé que les caractéristiques de ce composé sont malaisées à mettre en évidence, en raison de la coexistence inévitable avec l'hydroxyde de calcium libéré par hydrolyse.

I.122.2 Modes d'hydratation des silicates calciques, clinkers et ciments Portland.

Nos études ont porté à la fois sur des suspensions et des pâtes dont nous préciserons chaque fois le rapport pondéral eau/liant (ou E/L).

L'eau utilisée est toujours de l'eau fraîchement distillée.

Les pâtes (jusqu'à $\text{E/L} = 0,6$ pour les clinkers et ciments et jusqu'à 1 pour les silicates hydrauliques) ont été préparées par gâchage manuel pendant 3 minutes, puis conservées en tube de verre à imprégnation hermétiquement bouché à la paraffine.

Les suspensions aqueuses ont été faites, dans des flacons en polythène, à large ouverture, rendus imperméables à l'air par enduction extérieure de laque synthétique. Une agitation permanente pendant la durée de la conservation était obtenue par un agitateur rotatif automatique. Pour les mesures électrochimiques, les suspensions ont été faites directement dans les cellules thermostatées, conçues pour ces mesures, l'agitation étant magnétique.

Dans tous les cas, les manipulations ont été effectuées en atmosphère exempte de CO_2 en opérant, soit en boîte à gants, soit en enceinte de toile plastique remplie d'azote "R". Pour les échantillons placés dans les cellules de mesures électrochimiques, la mise en communication avec la pression atmosphérique se faisait par l'intermédiaire de pièges à boules remplies d'ascarite (amiant sodée).

L'arrêt de l'hydratation s'effectuait initialement à l'aide d'un excès d'éthanol suivi d'un rinçage à l'éther. Nous avons abandonné cette façon de faire lorsque nous nous sommes rendu compte, d'une part que l'alcool faisait précipiter la chaux en solution dans la phase aqueuse et, d'autre part, que la rétention des solvants organiques, même après séchage sous vide poussé, était suffisante pour fausser les analyses thermiques tant gravimétriques (A.T.G.) que différentielles (A.T.D.). L'arrêt de l'hydratation au moment choisi a donc été effectué par filtration sous vide à l'aide d'un montage inspiré de celui de Glasset & Taylor /63/, avec séchage prolongé sous vide de l'ordre de $0,5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg.

Dans quelques cas nous avons effectué d'une part l'arrêt par cryosublimation et d'autre part le séchage par mise en équilibre avec la tension de vapeur de la glace portée à $-78,5^\circ\text{C}$ à l'aide d'un mélange acétone-carboglace. Ce mode de séchage a été mis au point par Copeland & Hayes /64/ pour définir une eau dite non-évaporable, mais c'est une opération relativement longue et peu commode. Nous avons préféré adopter le séchage sous vide primaire, la détermination de l'eau non-évaporable s'effectuant à partir des analyses thermogravimétriques (§ II. 43).

Tous les échantillons, si besoin était, ont été conservés après broyage jusqu'à utilisation en récipients hermétiquement clos ou même en ampoules scellées.

I.2 TECHNIQUES INSTRUMENTALES UTILISEES

Pour la plupart, ce sont celles dont nous disposons au Service Chimie du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées et que nous avons appliquées aux études minéralogiques des ciments /65a et b/ et des sols argileux /65 a et 66/.

En outre, nous avons eu recours aux techniques de spectroscopie hertzienne et de microscopie électronique de la Faculté des Sciences de RENNES ainsi qu'aux techniques particulières au Laboratoire de Réactivité des Solides de la Faculté des Sciences de DIJON (notamment la thermogravimétrie à tension de vapeur contrôlée et la microscopie électronique à balayage).

I.21 DETERMINATIONS CHIMIQUES

Elles ont été effectuées systématiquement tant sur les systèmes anhydres qu'hydratés, notamment en vue de calculer les rapports molaires C/S.

L'oxyde de calcium global a été dosé par complexométrie et la silice par la quinoléine. Pour une description plus complète des méthodes d'analyses nous renvoyons aux ouvrages de VOINOVITCH, LOUVRIER, et collaborateurs /67, 68, 69/.

Une de nos préoccupations a été de doser en continu les ions calcium dans la phase aqueuse des systèmes en cours d'hydratation. L'électrode ionique à membrane liquide, spécifique du calcium, paraissait particulièrement indiquée /70/.

Nos essais n'ont pas abouti. En effet, d'une part l'électrode ne permet d'opérer qu'aux pH inférieurs à 10 (or nos préparations ont des pH au minimum de 12). D'autre part, elle ne présente pas de sensibilité suffisante aux variations d'activité de l'ion Ca^{++} (22,6 mV par unité de p Ca, donc pour un rapport des activités de 10) lorsqu'on se trouve au voisinage de la saturation comme c'est le cas pour nos systèmes.

I.22 ANALYSES THERMIQUES

Ces techniques ont été largement appliquées dans nos études, notamment pour le dosage des différents composés des systèmes hydratés.

I.221 Analyses thermiques différentielles (A.T.D.)

Nous avons pratiqué la macro A.T.D. (prise d'essais de l'ordre du 1/2 g), avec un appareil NETZSCH permettant d'opérer jusqu'à 1500°C. Les courbes enregistrées présentent une importante dérive de la ligne neutre due à une dissymétrie de la conductibilité thermique dans la zone des couples thermoélectriques.

Sur la fin de notre étude, nous avons pu pratiquer la micro A.T.D. avec un appareil du type MAZIERE /71/. Le fait d'opérer sur des prises d'essai très réduites, quelques mg, donne d'une part une très grande résolution, supérieure à 1°C, d'autre part une ligne neutre quasi rectiligne et quasi horizontale. En effet, les sondes à thermocouples creux assurent un rendement très élevé du transfert d'énergie de l'échantillon au détecteur ainsi qu'une très bonne homogénéité thermique. Avec cette technique, il est possible de faire mieux que du "semi-quantitatif". Nous avons pu vérifier comme on le verra par la suite, la loi de proportionnalité entre les aires des pics, donc les enthalpies, et les teneurs du constituant présentant le phénomène thermique mis en jeu. Nos prises d'essais sont de l'ordre de 6 mg.

Pour les deux techniques, macro et micro, nous avons toujours opéré en atmosphère d'oxygène ou d'argon exempt de CO₂ et à la vitesse de chauffe de 10° C/mn. Les échantillons sont placés dans des creusets de platine, pour éviter d'éventuelles réactions secondaires. L'échantillon de référence est de l'alumine préalablement calcinée à 1300°C. Les enregistrements des signaux sont effectués à l'aide d'un enregistreur galvanométrique SEFRAM à deux voies, l'une pour les températures relevées au niveau des échantillons, l'autre pour les variations d'enthalpie. Ces dernières peuvent être détectées, après amplification, avec une sensibilité de 0,1 µV/mm. Le dépouillement des thermogrammes est facilité, d'une part par le recours au fichier SCIFAX /72/ comportant plus de 2000 fiches perforées, d'autre part par les récentes publications relatives aux applications en chimie du ciment /20, 22, 73, 74, 75, 76, 77/.

I.222 Analyses thermogravimétriques (A.T.G.)

Les essais sont effectués à l'aide de deux thermobalances ADAMEL dont l'une permet d'opérer sous vide. La sensibilité adoptée est généralement de l'ordre de 0,4 mg/mm. La vitesse de chauffe est fixée, soit à 150, soit à 300° C/h.

Lorsque les composés étudiés sont susceptibles de contenir des impuretés organiques (carbone des imbrûlés, traces de solvant, etc), nous opérons jusqu'à 400°, en atmosphère oxygène purifié, puis en atmosphère argon /32, 36/. Nous évitons ainsi la formation de CO₂, qui sans cette précaution, carbonaterait Ca (OH)₂ avant déshydratation et par suite fausserait le dosage de celle-ci. Le balayage par les gaz est réglé à 0,1 l/mn. Tous les résultats sont corrigés de la poussée d'Archimède.

Les changements de pente des courbes enregistrées peuvent permettre de remonter à l'ordre de la réaction du phénomène correspondant et à l'estimation de son énergie d'activation. Dans quelques cas, nous avons construit la courbe dérivée à l'aide d'un dérivativeur O.T.T., pratiquant ainsi indirectement l'A.T.G. différentielle ou A.T.G.D. préconisée par De Keyser /73/ et Van Bemst /51, 73/ ainsi que par Erdey et coll. /74/ Tamas /75/. Nous avons ébauché, pour quelques domaines de déshydratation, la détermination de l'énergie d'activation par la méthode Piloyan & Novikova /76/. Les points obtenus s'alignent non pas sur une droite mais sur plusieurs tronçons de droite, ce qui signifierait une déshydratation complexe en plusieurs étapes.

I.223 Analyses connexes

Les thermogravigrammes de nos produits révèlent essentiellement les départs de différentes formes d'eau et le départ du CO_2 toujours présent malgré les précautions prises. Bien que nous marquons un palier vers 400°C pour s'assurer de la fin de la déshydroxylation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, le dosage du CO_2 est souvent faussé par le départ simultané d'eau des hydrates, départ qui se poursuit jusqu'à 800°C environ.

Pour lever les cas litigieux, nous effectuons complémentaires l'analyse des gaz de thermolyse par absorption spécifique suivie de pesée, H_2O étant absorbé par le perchlorate de magnésium et CO_2 par l'amiante sodée. Par ailleurs, le dosage direct du CO_2 , après attaque à l'acide phosphorique, permet par différence avec le CO_2 de thermolyse de déceler et doser (conventionnellement) les matières organiques.

La figure 14 donne un exemple des courbes obtenues par $\mu\text{A.T.D.}$, A.T.G. et A.T.G.D. pour un échantillon de C_3S hydraté avec $\text{E/L} = 15$ pendant 27 heures. On relèvera la similitude, au sens près des phénomènes thermiques, des courbes $\mu\text{A.T.D.}$ et A.T.G.D. jusqu'à 650°C . Au delà de cette température les signaux encore révélés en $\mu\text{A.T.D.}$ correspondent à des transitions de phase.

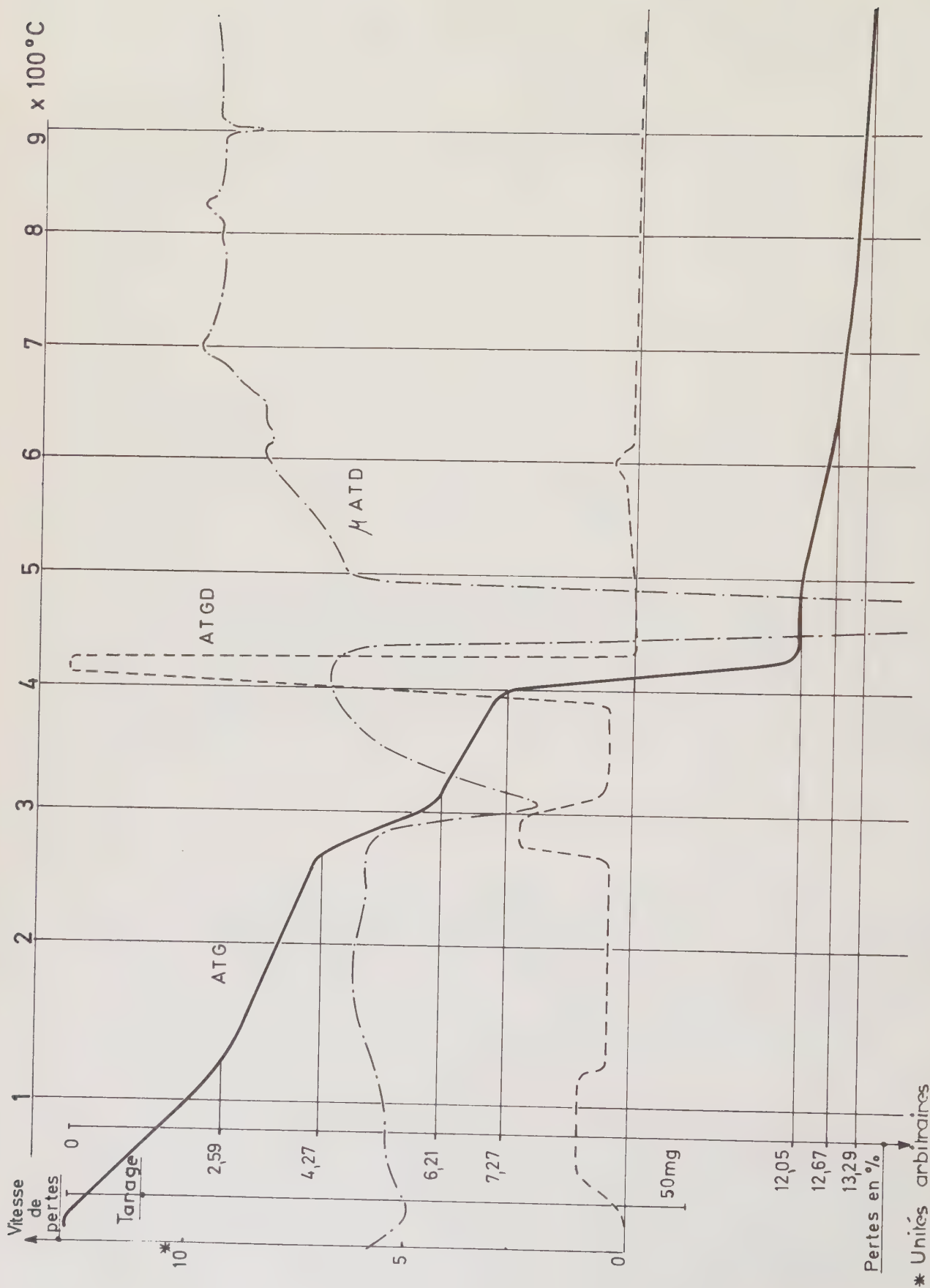


Fig. 14 - Courbes d'analyse thermique d'un échantillon de C_3S hydraté pendant 27 heures à $E/L = 15$ à la température de $30^\circ C$.

* Unités arbitraires

I.23 ANALYSES STRUCTURALES

I.231 Diffractométrie de rayons X

C'est la technique de choix pour l'identification des composés cristallins et la détermination des paramètres structuraux. Elle s'applique assez bien à l'étude des silicates calciques anhydres quoique la séparation de leurs espèces (voir figure 3) et la détermination de leur teneur dans les clinkers et ciments /77/ sont rendues difficiles par les coïncidences ou les glissements très faibles de leurs raies caractéristiques. Elle ne s'applique pas pour les composés C-S-H qui, au mieux, ne sont que semi-cristallisés et guère décelables même après deux ans de durcissement.

Néanmoins, la diffraction X permet de suivre l'évolution des systèmes hydratés par l'apparition de la chaux d'hydrolyse ou, inversement, par la disparition des silicates calciques anhydres. Nous ferons état de cette application au § II 44.

L'appareillage utilisé est un ensemble Philips basé sur un générateur 2 kW type PW 1310. Le rayonnement K_{α} , du cobalt, plus dispersif, a été préféré à celui du cuivre. Les échantillons sont placés sur un support tournant et sont protégés de l'ambiance extérieure par une plaquette de béryllium de 2/10ème de mm d'épaisseur collée au mastic sur le pourtour du support. (technique préconisée par Lang /78/). La plaquette de béryllium en sus de son rôle protecteur joue celui d'étalon de référence d'intensité. Les enregistrements de pics sont effectués par l'intermédiaire d'un compteur proportionnel dont les impulsions sont discréménées.

I.232 Microdiffraction électronique

A priori cette technique devrait suppléer à l'insuffisance de la précédente, la diffraction ayant lieu à l'échelle de la particule observée. Mais on se heurte encore au très faible degré de la cristallinité et, en sus, aux "artefacts"* créés par le faisceau d'électrons. Il en résulte que les spectres se ramènent bien souvent à des halos diffus dont il est difficile de préciser l'attribution entre les phases C-S-H, chaux (CaO ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et le carbone (des supports platine-carbone). Les résultats sont présentés et discutés au sous-chapitre III.3.

* Artefacts : faux aspects ou modifications artificielles de la structure.

I.233 Spectrométrie infrarouge

Cette technique, n'a été appliquée qu'assez tardivement à la chimie minérale. A. Baron /79/ a montré qu'elle pouvait apporter des renseignements intéressants en vue de l'identification et de la détermination de structure des constituants de ciments ou de sols argileux.

Nous l'avons utilisée à deux fins :

- Suivre l'évolution de la bande des hydroxyles vers 3000 cm^{-1}
- Suivre l'évolution de la bande des vibrations de valence Si-O vers 1000 cm^{-1} .

Les deux spectromètres dont nous disposons (LEITZ III G et PERKIN ELMER 457), conviennent pour l'exploration de ces deux domaines spectraux. Les échantillons ont été préparés, sauf exception, par pastillage dans le bromure de potassium à la teneur de 1 %.

Dans quelques cas nous avons opéré en portant l'échantillon, soit à température relativement élevée (jusqu'à $+ 200^{\circ}\text{C}$), soit à basse température ($- 176^{\circ}\text{C}$), à l'aide d'une cellule RIIK. Les spectres obtenus à basse température sont plus affinés qu'à température ambiante, mais n'apportent pas d'informations nouvelles.

Nous avons également provoqué la deutériation soit par échange en phase vapeur, soit en "gâchant" les produits de base directement avec de l'eau lourde.

*

I.24 MESURES ELECTROCHIMIQUES

Elles ont principalement été utilisées pour l'étude cinétique de l'hydratation qui fera l'objet du Chapitre II. Nous nous limiterons ici à décrire l'appareillage.

I.241 Conductimétrie

Deux montages ont pratiquement fonctionné en parallèle :

l'un basé sur le conductimètre TACUSSEL-SOLEA CD 7 A associé à un enregistreur galvanométrique SEFRAM,

l'autre basé sur l'enregistreur TACUSSEL-SOLEA, type EPL 2 équipé d'un tiroir de mesures conductimétriques.

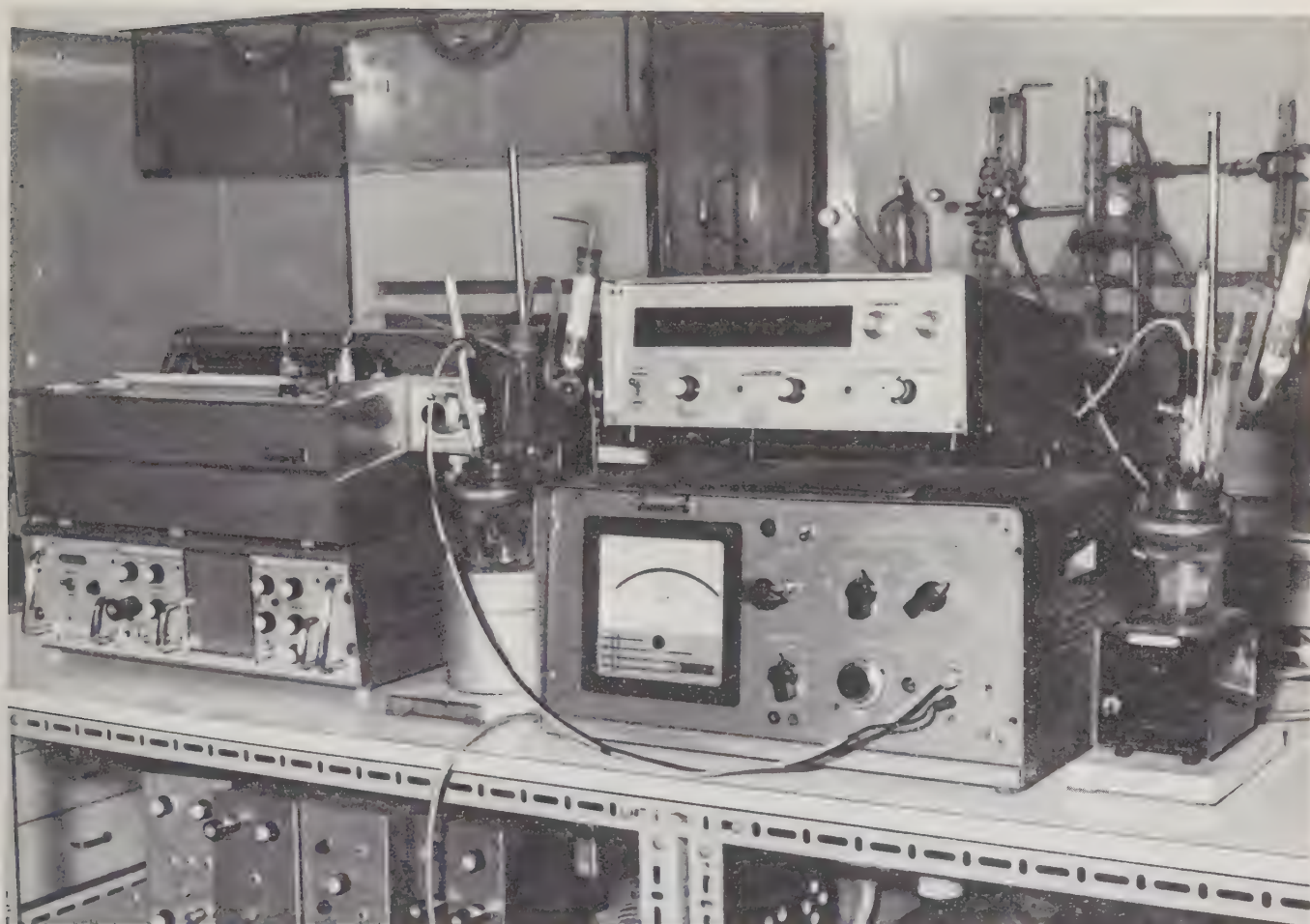


Fig. 15 - Vue des montages conductimétriques et pH métrique utilisés.

Dans les deux cas, les mesures ont été effectuées à 1000 Hz afin de s'affranchir des phénomènes de polarisation des électrodes, lesquels sont particulièrement accentués pour les fortes concentrations ioniques de nos systèmes. La gamme de mesures la plus souvent employée est celle de 0 à 15 milli—Siemens qui, sur la courbe enregistrée, permet des pointés à 50 μ S près. Les valeurs sont directement convertibles en unités de conductivité grâce à un dispositif de correction automatique de la constante de cellule.

Les mesures relatives aux suspensions sont effectuées à l'intérieur d'un vase à réaction comportant une jaquette de thermostatisation et un couvercle à 5 tubulures. Ces tubulures sont destinées à recevoir : le thermomètre de contrôle au 1/20°C, la cellule conductimétrique, le tube-piège à CO₂ permettant la mise en communication avec la pression atmosphérique, la burette d'introduction de l'eau préalablement thermostatée etc... Le vase à réaction est placé sur une platine d'agitation magnétique.

Les mesures relatives aux pâtes ayant une certaine consistance au départ, sont effectuées à l'aide de boîtes plastiques, à section carrée de deux centimètres de côté, dont les deux faces opposées sont revêtues intérieurement de clinquant de laiton. Après remplissage par la pâte, les deux électrodes constituées par le clinquant se trouvent espacées d'environ un centimètre. Un serrage des deux parties de la boîte par un bracelet élastique permet d'améliorer le contact entre l'échantillon et les électrodes. Les mesures sont effectuées à l'aide du montage précédent, les deux électrodes étant reliées directement par fils au conductimètre.

I.242 pH métrie et potentiométrie

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre à lecture numérique de la firme Tacussel-Solea, type Isis 4000, associé à un enregistreur de la même firme, type EPL 2 équipé d'un tiroir "Tension". Grâce à la possibilité donnée par ce tiroir de décaler d'une grande amplitude le zéro, nous avons obtenu une sensibilité (non significative, il est vrai) de 0,003 unités pH par mm de la courbe enregistrée.

Les échantillons sous forme de suspension sont soumis aux mesures de la même façon qu'en conductimétrie, une électrode de verre combinée, à haute alcalinité, remplaçant la cellule conductimétrique.

Pour ceux sous forme de pâte, nous avons fait quelques essais soit à l'aide d'une électrode de verre simple, à haute alcalinité, qu'il fallait retirer avant la fin de prise, soit à l'aide d'électrodes de tungstène oxydé (technique de Mchedlov-Petrossyan/80/), la chaîne de mesures étant fermée sur une électrode de référence au Calomel par l'intermédiaire d'un pont d'agar-agar imbibé de KCl. Nous avons assez vite renoncé à ces mesures en raison de leur trop grande dispersion.

I.243 Essai de mesure du temps de prise par la méthode Aschan

Il nous intéressait de disposer d'une méthode de mesures électrochimiques pour caractériser le début et/ou la fin de prise des pâtes. Aschan /81/ a proposé une méthode dont les résultats concordent assez bien avec ceux donnés par la méthode normalisée de la sonde de Vicat utilisée par les cimentiers. Elle est basée sur la différence de potentiel entre une électrode de cuivre et une électrode de plomb, plongées dans la pâte. Au moment du début de prise, il y aurait une brusque variation du potentiel due à l'oxydation de la première électrode. Nous ferons une critique de cette méthode au paragraphe II.332.

I.25 MICROCALORIMETRIE A CONDUCTION

La calorimétrie est une technique utilisée depuis longtemps par les cimentiers mais uniquement en vue de prévoir l'importance des échauffements des ouvrages en béton. Elle mesure la quantité de chaleur dégagée par les processus d'hydratation en s'appuyant sur des principes différents dont Alègre /82/ a fait une étude complète. Cependant, si on veut suivre la cinétique des phénomènes thermiques, il est nécessaire que la calorimétrie soit à la fois isotherme et à grande résolution. Le microcalorimètre mis au point par Calvet, qui est du type à conduction, répond à ces deux conditions /83/.

Au début de nos travaux, grâce à l'obligeance du C.E.R.I.L.H., nous avons obtenu quelques courbes établies à l'aide d'un microcalorimètre construit sur le principe Calvet par Courtault et Longuet /84a et b/. En fin de travaux nous avons pu opérer d'une manière plus systématique sur un microcalorimètre également du type Calvet mais construit par la Société S.E.T.A.R.A.M. Cet appareil comprend deux cellules de réaction de 15 ml chacune, montées par couplage différentiel et reliées à un bloc calorimétrique finement thermostaté (mieux que 1/1000e de degré Celsius) par l'intermédiaire d'un fluxmètre. Celui-ci est constitué d'une couronne cylindrique de couples thermoélectriques qui, s'appuyant d'une part sur les cellules, d'autre part sur le bloc, assure à la fois le transfert de chaleur par conduction et la mesure instantanée de la chaleur échangée. Des dispositifs périphériques permettent l'asservissement de régulation et l'enregistrement des signaux électriques. Les courbes enregistrées directement après l'amplification donnent les variations des flux thermiques (ou vitesse de dégagement de chaleur) et celles enregistrées par l'intermédiaire d'un intégrateur donnent l'évolution de la chaleur dégagée en fonction du temps. La prise d'essai est de l'ordre du gramme et même moins ; la sensibilité est de l'ordre du microwatt.

Notre appareillage ne disposant pas encore, comme celui de Courtault et Longuet, du dispositif de mise sous vide des cellules et d'introduction des réactifs à la température de l'essai, les mesures effectuées pendant les quinze premières minutes de l'essai ne sont pas prises en considération.

I.26 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Pendant longtemps, la nature cristalloïdale des constituants hydratés des pâtes de ciments, proposée par Le Chatelier, a été mise en doute. Même les perfectionnements apportés aux diffractomètres de rayons X ne pouvaient et ne peuvent formellement l'établir en raison du désordre structural de la phase C-S-H.

Aussi, dès ses débuts, la microscopie électronique a séduit les spécialistes de la chimie du ciment. Eitel a fait les premières observations de suspension de ciment en 1938. Nous-même avons commencé nos observations en 1947, le L.C.P.C. ayant reçu l'un des premiers appareils livrés en France après la seconde guerre mondiale /85, 86/. Les travaux entrepris par cette voie ne pouvaient connaître un grand développement en raison de la difficulté d'identification des constituants et de la nécessité de disperser les particules alors que par la notion même de liant elles devraient être observées au sein de leur édifice textural. Ce n'est qu'en 1950 qu'est apparue la technique de microdiffraction électronique et ce n'est qu'au début de la présente décennie que les microscopes électroniques à balayage ont été commercialisés.

I.261 Microscopie électronique par transmission

La majeure partie de nos observations a été faite à l'aide du microscope électronique JEOL type JEM 6A du Centre de Microscopie Electronique de l'Université de Rennes. Les autres observations ont été faites avec l'appareil S.O.P.E.L.E.M. type micro 75 récemment acquis par le L.C.P.C.

Les préparations à observer ont été, pour la plupart, faites par dépôt d'une goutte de suspension sur une grille porte-objet revêtue d'une pellicule de carbone. Après évaporation du milieu dispersif, une deuxième pellicule de carbone est déposée sous une certaine incidence de façon à accuser le micro relief par ombrage. Dans le cas des matériaux durcis, les préparations ont été faites de la même manière mais après broyage et mise en suspension dans le dichloroéthane. Le broyage peut entraîner des artefacts, c'est-à-dire de faux aspects de la structure ou de la texture, cependant il est permis de penser qu'au sein des amas de particules, il reste des zones non modifiées par les contraintes de déformation et de rupture ni par l'abrasion mutuelle. A quelques reprises, nous avons examiné des répliques directes au collodion de la surface des pâtes durcies.

Les clichés de diffraction électroniques ont été obtenus sous 80 kV et ont été dépouillés grâce aux "spectres" d'hydroxyde de calcium ou d'or "obtenus dans les mêmes conditions. Signalons, que pour les clichés pris au L.C.P.C., le dépouillement a été fait par une méthode rapide, mise au point au Laboratoire même /87/.

I.262 Microscopie électronique à balayage

Les observations ont été faites à l'aide de l'appareil Stereoscan de la Faculté des Sciences de Dijon ; les grossissements peuvent varier de 20 à 30.000 mais la résolution est limitée à 200 Å . Elles ont l'avantage sur celles de la microscopie classique précédente de donner l'image du relief superficiel d'échantillons massifs, avantage indéniable lorsqu'il s'agit de visualiser les liaisons et les agencements de particules comme c'est le cas pour les pâtes durcies.

La préparation des échantillons consiste à métalliser à l'or la surface à examiner. La pellicule métallique a pour but de rendre conductrice la partie exposée au faisceau électronique, afin de faciliter la dissipation à la fois des charges électriques et de la chaleur.

I.27 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION HERTZIENNE PAR MESURES DIELECTRIQUES

La spectroscopie hertzienne est utilisée depuis 1945 à des fins d'analyse structurale des corps solides, liquides et gazeux. Son principe repose sur les effets d'absorption liés au passage d'une onde électromagnétique hertzienne à travers le matériel étudié.

Elle a fait l'objet ces dernières années de nombreux travaux notamment à la Faculté des Sciences de Rennes /88, 89, 90, 91/. Ces travaux portent plus spécialement sur les études des défauts de réseau dans les solides, notamment dans les semi-conducteurs /92, 93/.

Il est un champ d'application de la méthode qui s'est révélé particulièrement fécond, c'est celui de l'analyse structurale des surfaces, plus précisément de la couche adsorbée sur les solides. C'est ainsi que les professeurs Le Bot et Le Montagner /89b/ ont pu différencier la couche d'eau adsorbée monomoléculaire des autres couches d'eau sur les gels de silice. De leur côté A. Baron /94/ et J. Mamy /95/ ont précisé l'état et le mécanisme d'adsorption de l'eau sur les argiles, respectivement sur celles du type kaolinite et sur celles du type montmorillonite.

Une importante partie de notre travail a été consacrée à l'application de cette méthode aux pâtes durcies de C_3S et de C.P.A., en vue de l'étude de l'eau, soit fixée à la surface soit emprisonnée dans les espaces interfeuillets ou intrafeuillets. Aussi lui avons-nous réservé tout le sous-chapitre III.4.

Toutes les manipulations ont été effectuées suivant la méthode et avec l'appareillage du Laboratoire d'Electronique et de Spectroscopie Hertzienne de la Faculté des Sciences de Rennes.

La méthode consista à mesurer en basse fréquence (ondes kilométriques) les caractéristiques diélectriques du système étudié, essentiellement la capacité et le facteur de dissipation ou tangente de l'angle de pertes. Les variations de ces caractéristiques sont suivies pour quatre fréquences, 0,1 , 1,10 et 100 KHz en fonction de la température dans l'intervalle, compris entre 80° Kelvin et la température ambiante. Elles permettent de mettre en évidence des anomalies dans leur évolution qui peuvent être attribuées à des phénomènes de relaxation de molécules d'atomes ou d'ions en groupes. En fait, les mesures se ramènent à la détermination de la constante diélectrique complexe ou permittivité, $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$, dont le terme réel ϵ' exprime la permittivité proprement dite et le terme imaginaire la dissipation d'énergie par absorption et par conductivité. L'origine du phénomène d'absorption peut être due à plusieurs types de polarisation (ionique, Debye dipolaire, interfaciale, transitions de phase, etc...).

L'appareillage de mesures est essentiellement constitué d'un générateur de fréquences et d'un pont d'impédance "Général Radio 716 C".

Nous reviendrons plus en détail sur les théories d'absorption et les conditions expérimentales, au sous-chapitre III.4 déjà cité.

I.28 GRAVIMETRIE SOUS TENSION DE VAPEUR D'EAU CONTROLEE A LA BALANCE MAC BAIN TYPE BARRET.

En vue d'étudier les teneurs résiduelles en eau dans les pâtes durcies et éventuellement d'établir les isothermes ou les isobares d'équilibre des constituants hydratés nous avons été amené à construire une balance Mac Bain à ressort de quartz.

En nous inspirant des travaux de Lavanant /96/ sur les hydro-aluminates calciques, nous l'avons réalisée en la dotant d'une régulation de température à consigne variable comme le sont les balances qui équipent le laboratoire de Réactivité des solides (Faculté des Sciences de Dijon) dirigé par le professeur Barret /97/. En plus, nous l'avons équipée d'un dispositif de contrôle de la tension de vapeur d'eau.

Les caractéristiques de notre balance thermorégulée sont :

- portée : 0,4 g environ.
- sensibilité : 0,415 mm. mg^{-1} d'élongation du ressort.
- domaine de thermorégulation en température : - 20 à + 150°C.

- programmation du chauffage ou du refroidissement à vitesse linéaire réglable à 4 allures 0,3, 3, 17 et 28°C.h⁻¹
- domaine de contrôle de la tension de vapeur d'eau de 0,78 à environ 100 mm Hg.
- sensibilité finale sur l'enregistrement : 42μ g.mm⁻¹ (possibilité d'atteindre 10μ g.mm⁻¹ avec un ressort de sensibilité propre 1,5 mm.mg⁻¹).

L'appareillage, dont le schéma de principe et la vue d'ensemble sont présentés respectivement figures n° 16 et n° 17, comprend :

- 1 colonne en verre à double paroi, étranglée dans sa partie inférieure, hauteur totale environ 150 cm.
- 1 cellule destinée à recevoir l'échantillon.
- des tubulures assemblées par raccords à rodage sphérique pour le raccordement de l'enceinte (colonne + cellule) d'une part à une source de vide, d'autre part à une source de vapeur.
- 1 thermostat pour la régulation de température dans la double paroi de la colonne.
- 2 thermostats, l'un pour la régulation ou l'asservissement du programme de température de la cellule, l'autre pour le contrôle de la tension de vapeur.
- 1 ressort de quartz, prolongé par des fils très ténus de verre et portant une nacelle en platine.
- 1 suiveur de spot vertical à photodiodes de marque S.E.F.R.A.M. en début d'une chaîne comprenant un amplificateur et un enregistreur galvanométrique de même marque.
- 1 deuxième colonne en verre montée parallèlement à la première permettant de faire subir à une quantité d'échantillon relativement importante le même traitement que celui contenu dans la nacelle.

Les possibilités de cette sorte de thermobalance basse température sont multiples : établissement des isothermes d'adsorption et des isobares d'équilibre des hydrates, thermogravimétrie, mesures de surfaces spécifiques etc... Seule la thermogravimétrie en vapeur d'eau contrôlée a été utilisée dans ce travail.

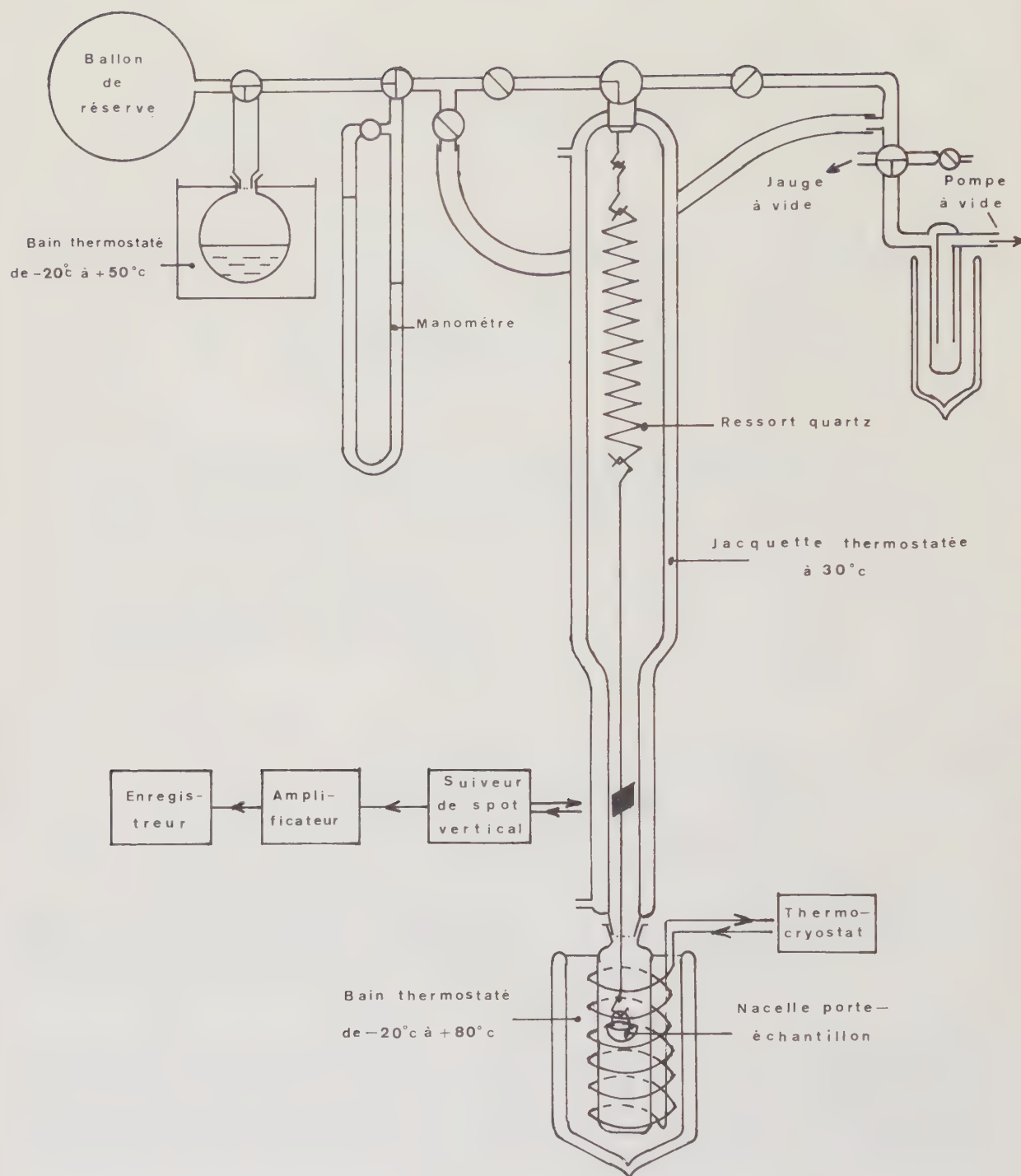


Fig. 16 - Schéma du montage de la balance Mac Bain, type Barret, pour gravimétrie sous tension de vapeur d'eau contrôlée.

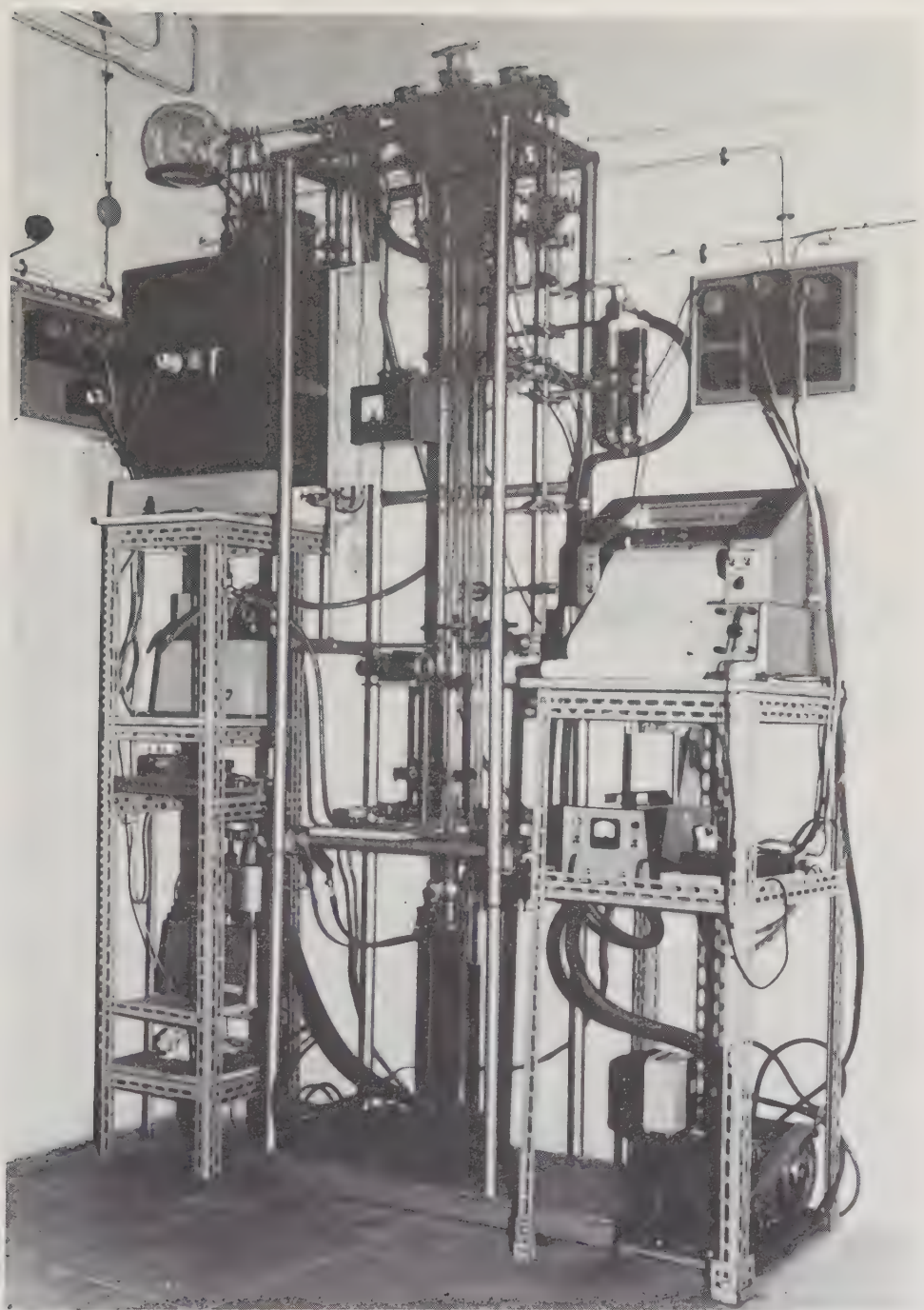


Fig. 17 - Vue du montage de la balance Mac Bain, type Barret, réalisé au L.C.P.C.

I.29 AUTRES TECHNIQUES

I.291 Electrodialyse

Une de nos préoccupations a été de connaître la répartition de l'hydroxyde de calcium non libre dans la phase C-S-H. En effet, le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ peut se trouver, outre celui combiné, soit dans les cavités de la structure (sans pour autant faire partie du réseau) soit dans les espaces interfeuillets, soit enfin sur les faces externes des particules.

Nous avons pensé à l'électrodialyse pour extraire $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mais en appliquant une tension continue progressive de façon à distinguer sa localisation par les énergies d'extraction. Rappelons que l'électrodialyse est une électrophorèse suivie de dialyse à travers les membranes délimitant les compartiments anodiques et cathodiques. Pour éviter l'hydrolyse du C-S-H, nous avons opéré en milieu non-aqueux plus précisément dans l'éthylène-glycol qui est un bon solvant de CaO et $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

L'appareillage utilisé comprend un petit électrodialyseur Sartorius de 12 ml de capacité, une source de tension continue que nous avons conçue pour l'électrodialyse des argiles /65a/ permettant de faire varier le champ électrique de 0 à 75 V.cm^{-1} , un dispositif de renouvellement du solvant des compartiments latéraux et un enregistreur d'intensité de courant. Le choix des membranes a posé des problèmes, d'une part de tenue dans le glycol et d'autre part de porosité.

En dépit d'une grande variété de membranes essayées, la tentative d'application de cette méthode a échoué, la porosité était : soit trop grande, les particules de C-S-H elles-mêmes dialysaient ; soit trop petite, les ions Ca^{2+} solvatés ou complexés par le glycol ne dialysaient pas.

I.292 Dosage de l'eau par la méthode Karl Fischer

Cette méthode est l'une des plus sensibles qui soit pour détecter et doser l'eau. Son principe repose sur l'équation chimique :



En fait, d'une part les réactifs utilisés sont complexes, par exemple le support de I_2 et SO_2 employé dans nos essais est le 2 méthoxy-éthanol, d'autre part la fin du titrage (au point d'équivalence) ne peut être décelée qu'électriquement. L'appareillage utilisé comprend un potentiomètre à courant imposé de $3\mu\text{A}$ et des burettes automatiques (marque Metrohm) /90/.

L'application de la méthode visait à doser l'eau résiduelle, essentiellement eau adsorbée, dans nos pâtes durcies, mais la présence de Ca(OH)_2 et de groupes silanols $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ a perturbé le dosage dans la plupart des cas.

I.293 Mesures de surface spécifique

Il est bien connu que la surface spécifique des liants hydrauliques s'accroît considérablement par hydratation. Elle peut passer de $0,30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour un produit anhydre à plus de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le produit hydraté.

La détermination de cette caractéristique, importante pour l'étude de la texture des pâtes durcies, a fait l'objet de mesures basées sur la gravimétrie d'adsorption isotherme de vapeur d'eau. L'exploitation de celles-ci a été faite par application de la théorie B.E.T. /100/ d'adsorption multimoléculaire des gaz sur les solides.

Nous avons opéré suivant le mode opératoire préconisé par Copeland et Hayes /101/ et toujours en usage, bien que contesté par l'équipe canadienne Feldman et Sereda /102/. L'adsorption se fait, à température ambiante, en exsiccateur relié à un récipient contenant un mélange glycérol-eau dont la tension de vapeur d'eau est connue. Nous avons préféré ce mélange à celui de l'acide sulfurique + eau prescrit par la méthode pour éviter une sulfatation (qui à la longue finit par se produire de manière sensible). Six points étant nécessaires pour construire une courbe B.E.T., nous avons monté une batterie de 6 exsiccateurs ; chacun d'eux correspondant à une tension de vapeur d'eau fixe comprise dans l'intervalle des pressions relatives 0,05 - 0,41. Les échantillons sont pesés avant d'être placés dans les exsiccateurs et repesés après un minimum de 8 jours de mise en équilibre avec la vapeur d'eau.

Pour chaque valeur V_a du volume d'eau adsorbée sous la pression relative $x = p/p_0$, p_0 étant la pression de vapeur saturante du gaz, on calcule l'expression $y = \frac{x}{V_a (1-x)}$. La courbe

B.E.T. est construite en portant y en fonction de x . Généralement, c'est le cas pour nos produits hydratés, il existe une portion de la courbe qui est linéaire et qui par conséquent répond à la loi B.E.T. :

$$\frac{x}{V_a (1-x)} = \frac{C-1}{CV_m} x + \frac{1}{CV_m}$$

C : constante dépendant de la chaleur adsorption.

V_m : Volume du gaz nécessaire pour recouvrir d'une monocouche la surface du solide.

La surface spécifique se déduit de V_m en prenant comme valeur de l'aire d'encombrement moléculaire de l'eau : 11,4 Å.

La raison du choix de la technique gravimétrique à la vapeur d'eau au lieu de celle classique basée sur la volumétrie d'adsorption d'un gaz permanent (azote, argon) est que les molécules d'azote peu hydrophiles et trop grosses ne peuvent pénétrer dans les pores du gel de la pâte durcie.

I.294 Détermination du potentiel électrocinétique zéta

Pour pouvoir estimer la charge électrique superficielle des particules de C-S-H nous avons effectué quelques mesures à l'aide du zéta-mètre (Ste Zéta-meter Inc. U.S.A.) du L.C.P.C.

L'appareil permet, par microélectrophorèse sous microscopie, de déterminer la mobilité U_E des particules chargées /103/. Le potentiel électrocinétique zéta " ζ " est calculé par la formule d'Helmholtz-Smoluchowski dans laquelle entre U_E :

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\epsilon} U_E$$

ϵ = permittivité

η = viscosité du liquide

I.295 Résonance magnétique nucléaire (R.M.N.).

La R.M.N. est peu adaptée à l'étude des solides. Néanmoins, elle peut apporter des informations intéressantes sur l'eau adsorbée à leur surface.

Quelques spectres ont été obtenus sur nos échantillons de pâtes durcies, à l'aide du spectromètre Trub-Tauber à large bande et balayage de champ, du laboratoire de physico-chimie structurale de la Faculté des Sciences de Rennes.

Dans ce chapitre, nous avons réuni tout ce qui concerne la préparation des produits de base, les contrôles d'identification et de dosage, les modes d'hydratation, ainsi que les techniques instrumentales utilisées dans notre travail pour l'étude de la cinétique d'hydratation initiale (Chapitre II) et de la microtexture (Chapitre III).

Nous avons été amené à faire assez souvent non pas de vrais rappels mais des mises au point bibliographiques. Ainsi que nous l'avons dit dans l'Introduction, les travaux en chimie du ciment sont nombreux et abondants. Il importait de faire ici une sélection, des acquisitions les plus récentes et les plus confirmées ou admises, sélection qui, nous l'espérons, n'a pas été trop subjective. Cette nécessité se faisait d'autant plus sentir que peu d'ouvrages ou d'articles de synthèse récents ont été publiés en langue française. Il ressort, à la fois de notre mise à jour des connaissances sur les hydrosilicates et de notre propre expérimentation, que nous sommes encore désarmé pour préciser la nature chimique, physique et structurale des hydrosilicates calciques obtenus à température ambiante. En particulier nous avons souligné l'absence des paramètres spécifiques qui permettent de les identifier, de les doser et de les repérer dans les systèmes en évolution. Les distinctions que certains ont fait entre C-S-H(I), C-S-H(II) et gel C-S-H (ou tobermoritique) sont très peu nettes. C'est pourquoi nous associons ces trois variétés dans un même vocable : phase ou gel C-S-H.

Les techniques instrumentales auxquelles nous avons fait appel sont nombreuses et, pour la plupart, classiques. Cependant certaines ont fait l'objet de mises au point ou d'adaptations, par exemple la thermobalance Mac Bain que nous avons réalisée. Il faut également mentionner la spectroscopie d'absorption hertzienne par mesures diélectriques qui n'a été appliquée aux ciments, à peu près exclusivement, qu'à la Faculté des Sciences de Rennes. Mais plus que l'originalité des méthodes, montages ou appareils utilisés, il faut davantage considérer l'association que nous en avons fait pour concourir à cerner la solution des problèmes relatifs à la cinétique d'hydratation et à la microtexture. Notamment nous verrons comment ils ont été associés pour déterminer la composition minéralogique pour suivre l'évolution de l'hydratation, pour distinguer les diverses formes d'eau, pour relier la morphologie des hydrates avec la texture, etc...

C H A P I T R E I I

ETUDE CINETIQUE DE L'HYDRATATION INITIALE

II.1 CARACTERE PHENOMENOLOGIQUE DE L'HYDRATATION

=====

On sait que le système eau-ciment Portland évolue en présentant successivement les phénomènes de prise et de durcissement. Il en est de même des systèmes eau-silicates calciques hydrauliques.

L'évolution de ces systèmes avec le temps ne se manifeste pas que par des effets d'ordre mécanique mais aussi par des effets d'ordre physico-chimique tout aussi complexes que les précédents.

II.11 EVOLUTION DU POINT DE VUE MECANIQUE

Mis en présence d'eau ("gâchage") tout liant hydraulique donne une pâte visco-plastique du type fluide de Bingham.

Un certain temps après le gâchage, il se produit une brusque variation de viscosité et, simultanément, un dégagement notable de chaleur. Ce temps, appelé temps de début de prise, dépend d'un grand nombre de facteurs et peut se situer entre quelques minutes et quelques heures. La pâte a encore des propriétés plastiques, mais elle se raidit de plus en plus. A partir d'un certain moment, elle n'est plus déformable ; la prise est alors terminée. Ce moment est appelé "temps de fin de prise".

Les résistances mécaniques (compression, traction, etc...) croissent ensuite régulièrement pendant un temps qui peut atteindre plusieurs années. On dit qu'on a affaire au durcissement.

En technologie cimentière, les déterminations des temps de prise et les mesures de résistance mécanique font l'objet d'essais normalisés. Elles ont l'inconvénient de ne donner qu'un repérage et, ce, en discontinu, de l'évolution mécanique. Parmi les rares dispositifs permettant un suivi relativement continu de celle-ci, signalons le rhéographe Bombled /104/. Sur les courbes sigmoïdales de variation des seuils de cisaillement obtenues à l'aide de cet appareil, les domaines de plasticité (période avant la fin de prise) et de fragilité (période du durcissement), sont assez nettement séparés par le point d'inflexion des sigmoïdes.

II.12 EVOLUTION DU POINT DE VUE COMPOSITION CHIMICO-MINERALOGIQUE

Dans le cas de l'hydratation des ciments Portland, les variations en fonction du temps des compositions, chimique et minéralogique, ont fait l'objet de nombreuses études que l'on retrouvera principalement en /4, 5, 6, 8, 37, 41, 56, 58/. Cependant, en raison des difficultés de détermination de la composition minéralogique, difficultés inhérentes à la nature complexe des produits initiaux comme des produits formés, on n'a pas encore une connaissance satisfaisante de l'évolution de ces compositions. Signalons que la composition chimique de la phase aqueuse des pâtes n'est déterminée que depuis quelques années, depuis l'introduction de filtres-presses pour l'extraction de cette dernière. Seules, les variations des teneurs en alcalis de la phase aqueuse et les variations de teneurs en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la phase solide sont bien établies. Toutefois, on commence à avoir des idées assez précises sur l'évolution des combinaisons entre l'aluminate tricalcique et le gypse.

Même dans le cas de l'hydratation d'un constituant mono-minéral comme le C_3S , dont le système ne comprend dans la phase solide que C-S-H, CH et C_3S resté anhydre, le problème de l'évolution de la composition n'est pas encore complètement résolu. Il en sera plus longuement question aux § II.44 et II.45.

II.13 EVOLUTION DU POINT DE VUE PHYSICO-CHIMIQUE

Ce point de vue concerne presque essentiellement l'aspect énergétique de l'hydratation, tel qu'il est explicité par la calorimétrie. On sait depuis longtemps que la réaction de l'eau et d'un liant hydraulique est globalement exothermique. Ce n'est que depuis peu, notamment depuis l'utilisation du microcalorimètre que l'on a pu distinguer plusieurs stades d'hydratation dans les dégagements thermiques du ciment et de ses constituants. La description et l'interprétation de cet aspect de l'évolution seront traitées au paragraphe II.46.

II.14 AUTRES ASPECTS DE L'EVOLUTION

Il peut y avoir autant d'aspects de l'évolution qu'il y a d' "indicateurs d'avancement" de la réaction d'hydratation. Nous n'en citerons que deux en sus des précédents :

- celui des variations volumétriques des pâtes (retraits et gonflement) qui a été particulièrement bien étudié par J. Baron /38/.
- celui de l'évolution de la texture des pâtes ; aspect particulièrement important puisque la propriété essentielle des constituants du ciment n'est pas de s'hydrater mais de créer des liaisons cohésives.

II.2 MOTIVATION ET CONDITIONS DE L'EXPERIMENTATION =====

II.21 PROBLEME FONDAMENTAL

L'évolution de l'hydratation d'un silicate calcique hydraulique se manifeste donc à nous sous plusieurs aspects. Les propriétés mises en jeu dans ces aspects (résistance mécanique, composition minéralogique ou chimique, chaleur, etc.) peuvent être utilisées comme indicateur de cette évolution. Cependant, les différences de nature, d'instant, de durée, d'intensité et d'allure des manifestations des phénomènes inhérents à ces propriétés montrent que chacune de celles-ci, prise isolément, ne peut permettre de se faire une représentation adéquate de l'évolution du système hydraté.

Une telle représentation ne pourra donc s'obtenir que par une *synthèse* des informations apportées par l'étude de nombreuses propriétés.

L'établissement de cette synthèse, essentiellement d'ordre expérimental, aura évidemment à être interprété par une théorie cohérente capable d'expliquer l'ensemble des manifestations de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques.

II.22 IDEE DIRECTRICE

Nous avons songé à résoudre ce problème dans le cas d'un système expérimental aussi simple que possible, mais dont tout permet de penser qu'il peut être représentatif de l'ensemble du système eau-liant hydraulique.

Ensuite, en vue d'étudier le mécanisme d'hydratation du système simplifié, nous avons envisagé d'en faire l'étude cinétique qui, obligatoirement, ne peut être que du domaine de la cinétique hétérogène /105/.

Cette évidence du point de vue de l'étude théorique entraîne, comme on le verra, des conséquences pratiques ; notamment elle a conditionné le choix du modèle expérimental c'est-à-dire du système matériel et des modalités d'expérimentation.

0

0

0

L'idée de recourir à la cinétique hétérogène pour l'étude de l'hydratation des liants hydrauliques a été utilisée très récemment par quelques chercheurs. Citons les travaux de Kondo et Ueda /106/, Taplin /107/, Tenoutasse et De Donder /108/.

Nous pensons que la portée relativement limitée de l'interprétation de leurs résultats, parfois divergents, est due au fait que le suivi de l'évolution n'a été fait que par la seule méthode calorimétrique et qu'il n'a porté que sur des pâtes. Dans ce cas, il est impossible de séparer le phénomène cinétique pur de celui des processus de diffusion.

II.23 METHODOLOGIE

Le choix du modèle expérimental s'appuie sur deux ordres de considération :

1°) Ce "modèle" doit à la fois être aussi simple que possible et représentatif des liants hydrauliques. Nous avons adopté le système $C_3S + \text{eau}$.

2°) Les stades de sa cinétique doivent pouvoir être explicités avec le plus de commodité et de précision possibles.

Pour satisfaire à la condition de séparation des processus de transformation (ou réactionnels) de ceux des transferts de matière (ou diffusionnels), nous avons opéré sur des suspensions soumises à agitation, plutôt que sur des pâtes.

Nous montrerons plus loin les raisons qui nous ont conduit à adopter un rapport de masses eau/liant (E/L) de 15 et une température fixée à 30°C.

L'agitation à laquelle est soumise la suspension a pour buts :

- d'empêcher la sédimentation et la prise en masse.
- de provoquer une légère abrasion des grains afin d'interdire tout collage par leurs couches externes de produits hydratés.

0

0

0

Le choix des méthodes de mesure a été dicté :

a) par la propriété adoptée comme indicateur d'évolution. Evidemment, cette adoption ne pouvait se faire a priori ; elle a résulté de la confrontation d'un ensemble de résultats acquis aux cours de recherches à caractère exploratoire.

b) par la possibilité de suivre "en continu" la variation dans le temps de cet indicateur.

Cette condition circonscrit assez vite le domaine des indicateurs admissibles. Il s'agit, en fait, de disposer des propriétés donnant des signaux électriques enregistrables, directement ou non.

On pourra donc utiliser :

a) des propriétés électrochimiques (pH, conductibilité).

b) des propriétés thermiques (quantités de chaleur ou enthalpies) à l'aide d'un microcalorimètre à conduction.

Nous avons principalement opéré par conductimétrie.

La pH métrie et la microcalorimétrie ont également été utilisées, mais dans une moindre mesure. La première apporte peu d'informations nouvelles par rapport à la conductimétrie. La seconde, ne peut se prêter à la condition d'agitation indispensable à notre modèle expérimental.

0

0

0

La variation dans le temps de la composition chimique ou minéralogique ne peut se faire que de façon discontinue. Nous l'avons donc suivie en effectuant des coupures successives et plus particulièrement au voisinage des manifestations réactionnelles (maximum de conductivité ou de flux thermique par exemple).

Systématiquement, pour chaque coupure nous avons déterminé la composition chimique de la phase aqueuse et la composition minéralogique de la phase solide coexistante.

En outre et parallèlement à ces analyses, nous avons procédé à des observations par microscopie électronique à transmission et par spectrométrie infrarouge.

0

0

0

Enfin, si la majeure partie de notre expérimentation a porté sur le modèle expérimental, nous n'avons pas pour autant exclu les manipulations sur des suspensions à rapport E/L autres que 15, ni sur les pâtes, ni sur des matériels de départ tels que : alites, C_2S β et C.P.A. Il nous importait entre autres de nous assurer de la validité du modèle.

II.3 ETUDE ELECTROCHIMIQUE

=====

II.31 CARACTERES ELECTROCHIMIQUES DES SYSTEMES ETUDIES ET INTERET DE LEURS MESURES.

Les silicates calciques anhydres sont des édifices cristallographiques du type ionique, par suite **de** leur fraction solubilisée dans l'eau est dissociée en ions. il est bien connu que la phase aqueuse des systèmes eau-ciments Portland ou eau-silicates calciques est un électrolyte renfermant principalement les ions Ca^{2+} , OH^- (avec en plus les ions Na^+ , K et SO_4^{2-} dans le cas des ciments) et, dans une faible mesure, les ions silicates (plus les ions aluminates dans le cas des ciments).

La phase aqueuse étant un électrolyte, elle peut par conséquent faire l'objet de mesures électrochimiques, essentiellement par conductimétrie et pH métrie ou potentiométrie. La première des méthodes de mesures renseigne sur la mobilité et la concentration globale des ions en solution. La seconde renseigne indirectement sur la concentration en hydroxyles (le milieu étant basique) par calcul à partir de la relation, $[\text{H}^+]/[\text{OH}^-] = \text{constante}$.

L'intérêt de l'étude électrochimique de la phase aqueuse apparaît immédiatement lorsqu'on considère cette phase comme étant le milieu dans ou à travers lequel s'échangent et se combinent les ions. Il apparaît également quand on sait que la variation de la composition ionique est liée à la cinétique de l'hydratation. Enfin, il devient indiscutable pour ce qui concerne le suivi de l'hydratation puisque c'est l'une des rares méthodes permettant l'enregistrement en continu d'un signal caractéristique de l'évolution du système.

Aux mesures électrochimiques précédemment citées, nous rattachons :

- la méthode Aschan de mesure des temps de prise des pâtes de ciment par détermination des potentiels d'électrode (description donnée au § I.243 et application au § II.332),
- le dosage en continu de l'ion calcium par électrode spécifique à membrane échangeuse liquide (description donnée au § I.21 mais tentative d'application infructueuse),
- la séparation par électrodialyse de l'hydroxyde de calcium non lié au réseau silicaté (description donnée au § I.291 mais tentative d'application limitée).

II.32 TRAVAUX ANTERIEURS

La plupart des travaux relevés dans la littérature concerne :

- le dosage par conductimétrie des ciments dans les bétons /109/ et, surtout, dans les sols-ciment /110/.

- la détermination des temps de prise des ciments (Dorsch /111/, Calleja /112/). Ces travaux déjà anciens ont été récemment repris, en particulier par Ganin /113/ ; Mchedlov-Petrossyan et collab. /80/, Ana /114/, Dohnalik et Leski /115/. Les mesures conductimétriques effectuées en basse fréquence sur les pâtes normales de ciment Portland mettent en évidence deux maxima, pour lesquels il y a désaccord sur l'interprétation à leur donner. Le deuxième maximum correspondrait au début de prise, d'après Ana, alors qu'il s'agirait de la fin de prise pour Mchedlov-Petrossyan et Calleja. Des mesures ont également été effectuées en haute fréquence, surtout par Yatabé /116/ et Tobio /117/. Leurs résultats sont similaires à ceux obtenus en basse fréquence. Aucune de ces méthodes conductimétriques de détermination des temps de prise ne s'est encore imposée pour remplacer la détermination par la sonde de Vicat.

A signaler, au sujet des ciments alumineux, qu'une corrélation a été établie entre la brusque augmentation des caractéristiques mécaniques (révélée par l'accroissement de vitesse de propagation d'ultra-sons) et la chute de conductibilité électrique au moment de la prise /118/.

- la recherche sur l'hydratation des silicates calciques. La plupart des auteurs ont opéré par conductimétrie de préférence à la potentiométrie (De Jong, Stein et Coll. /119/ ; Greenberg et Chang /48/, Kurczyk /120/, Szuk /121/, Solacobu /122/, Longuet et Zelwer /123/, Fierens et Verhagen /124/). Ces travaux sont très fragmentaires et généralement présentés sans aucune interprétation. Ils font état d'une certaine évolution de la phase aqueuse et permettent seulement des comparaisons entre l'évolution de systèmes différents.

II.33 MESURES SUR LES SYSTEMES EAU-SILICATES FAIBLEMENT DISPENSES (PATES)

Nous présentons séparément les résultats obtenus sur les systèmes faiblement et fortement dispersés, en raison de la nécessité d'adaptation de la technique ou de l'appareil de mesures pour chacun de ces deux systèmes.

Dans le cas des systèmes faiblement dispersés, le rapport eau sur liant E/L est toujours inférieur ou égal à 1. Il s'agit donc d'un matériel d'étude ayant la consistance de pâte.

II.331 Mesures conductimétriques

Quelques mesures ont été effectuées avec l'appareillage réalisé à Rennes par Colin /125/, mais toutes les autres l'ont été avec le montage que nous avons réalisé et décrit au § I.241.

Pour les pâtes C_3S + eau, les courbes enregistrées ont l'allure donnée figure N° 18.

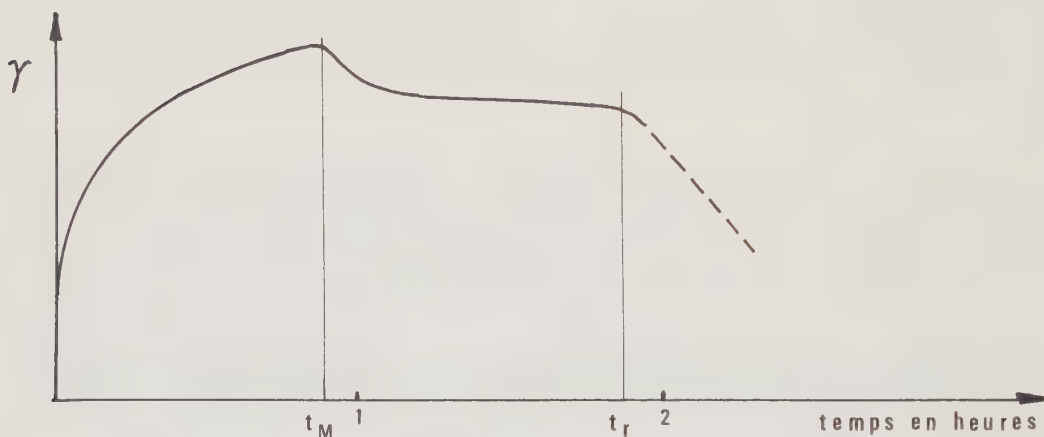


Fig. 18 - Courbe de la conductivité électrique d'une pâte de C_3S à $30^\circ C$.

Elles présentent à $30^\circ C$ un maximum vers 0h30 puis une discontinuité vers 2 h.

La variation du rapport E/L entre 0,5 et 1 a peu d'influence sur les temps et les valeurs de conductivité du point maximum caractéristique des courbes.

II.332 Mesures liées aux temps de prise par la méthode Aschan

Comme indiqué au § I.243, la méthode consiste à plonger dans la pâte deux électrodes, l'une de cuivre, l'autre de plomb, et à mesurer la force électromotrice (f.e.m.) de la cellule galvanique ainsi constituée par deux métaux différents en contact d'un même électrolyte.

La remontée rapide de la f.e.m. serait, d'après l'auteur, liée à la prise. En effet, au moment de celle-ci, toute l'eau initialement ajoutée pour le gâchage serait combinée. L'air pourrait alors pénétrer dans les capillaires et oxyderait l'électrode de cuivre, d'où l'élévation de son potentiel redox.

Nous avons effectivement constaté une remontée rapide de la f.e.m., due incontestablement à l'oxydation du cuivre en Cu_2O . Mais nous l'expliquons par une contraction en volume de la pâte, donc un retrait, et non par l'élimination de l'eau libre. Il est d'ailleurs inconcevable que celle-ci prise s'éliminer entièrement sans compromettre la suite des processus de durcissement. D'ailleurs, il suffit de "gâcher" la pâte avec un E/L un peu supérieur à celui de la pâte dite normale pour empêcher la remontée de f.e.m., l'excès d'eau assurant la continuité de la chaîne électrolytique et ce, indépendamment du moment la prise. La contraction que nous invoquons comme explication est bien réelle, puisque l'électrode cylindrique peut, après la prise, se retirer aisément.

La relation de correspondance trouvée par Aschan entre son essai et celui de détermination des temps de prise à l'aide de la sonde de Vicat peut s'expliquer par le compromis heureux d'une part du montage mixte cuivre-plomb de l'électrode unique et d'autre part de l'enfoncement de celle-ci dans la pâte. Nous n'avons pas trouvé la relation de correspondance parce que nous avons utilisé deux électrodes distinctes sans tenir compte de l'enfoncement. Or la contraction est un phénomène indépendant de la prise. Elle peut se produire progressivement dans le temps et dans la masse (de l'extérieur vers l'intérieur) alors que les phénomènes de prise sont simultanés dans toute la masse.

II.333 Mesures potentiométriques

Bien qu'effectuées en petit nombre (voir § I.242) en raison de la grande dispersion des résultats due à l'hétérogénéité des contacts pâte-électrodes, elles nous ont permis de constater l'analogie d'allure des courbes et la concordance des temps des points caractéristiques avec ceux des mesures conductimétriques.

II.334 Discussion des résultats

Le tableau IV récapitule les résultats obtenus sur les pâtes de clinkers et de ciments. Aux résultats des mesures électrochimiques ont été ajoutés les résultats comparables de mesures de retrait et de mesures calorimétriques obtenues par J. Baron /38/, ainsi que les temps de prise Vicat.

	Temps de prise Vicat à 20°C		Mesures électrochimiques			Age du premier retrait	Calorimétrie "fin de la période dormante"
			Essai Aschan à 20°C	Conductivité à 30°C			
	Début	Fin			Age au "maximum"		
Ciment A	3h00	5h15	2h29	1h10	1h50	≈ 2h10	≈ 2h
Clinker B'	-	-	2h37	1h05	2h20	≈ 2h	≈ 1h50
Ciment B	3h05	5h00	2h42	0h54	1h54	≈ 2h	≈ 2h
Clinker C'	-	-	1h40	0h40	1h58	-	-
Ciment C	3h00	5h45	1h52	0h35	1h20	≈ 2h	≈ 2h

TABLEAU IV : RECAPITULATION DES RESULTATS DE MESURES ELECTROCHIMIQUES, CALORIMETRIQUES, DE RETRAIT ET DE TEMPS DE PRISE, POUR DES PATES DE CLINKER ET DE CIMENT PORTLAND.

La comparaison des temps "Aschan", rupture de continuité électrochimique (voir t_r sur fig. N° 18), "premier retrait" et "fin de période dormante" (déterminée par la calorimétrie) est assez significative puisque ces temps sont du même ordre de grandeur à la dispersion près des résultats. Ils correspondent donc au phénomène de contraction de la pâte mais en revanche ils diffèrent sensiblement des temps de prise Vicat. Contraction et prise sont donc bien deux phénomènes distincts.

Le temps t_M de la conductivité maximum qui, comme nous le verrons, marque le début de la précipitation de Ca(OH)₂ est encore moins que t_M en relation avec la prise puisque plus précoce.

II.34 MESURES SUR LES SYSTEMES EAU-SILICATES FORTEMENT DISPERSES (SUSPENSIONS)

Il s'agit essentiellement des systèmes à rapport E/L > 1. Bien que certaines séries de manipulations aient été effectuées à E/L variable, la plupart des mesures ont été effectuées à E/L = 15.

II.341 Raisons du choix des conditions opératoires

Nous avons déjà indiqué (§ II.23) que la température et le rapport de dilution E/L avaient été fixés, pour le modèle expérimental, respectivement à 30°C et à 15.

Le choix de la température soit 30°C a été déterminé pour tous les systèmes étudiés, sauf mention contraire, par la préoccupation d'une température voisine de celle d'une ambiance moyenne tout en conservant une grande commodité de thermostatisation.

Le rapport eau/liant est généralement de 15 car il correspond à une plus grande sensibilité des variations de conductivité (correction due au volume de la fraction solide négligeable et meilleure dispersion).

L'agitation par barreau aimanté se fait à une vitesse de rotation de ce dernier de l'ordre de 150 tours par minute, donc en-dessous du domaine des vitesses tourbillonnaires mais suffisante pour que la vitesse de croissance des cristaux en formation soit constante /126/.

II.342 Mesures conductimétriques

II.3421 Allure générale des courbes

Elle est donnée par la figure n° 19. On y distingue plusieurs domaines dont les durées, pour un même échantillon, dépendent des conditions opératoires.

Dans le cas des suspensions de ciment, fig. N° 20, on retrouve la même allure de la courbe, à la différence près, qu'au-delà du décrochement, la courbe a tendance à croître au lieu de décroître. Nous avons pu vérifier que cette tendance commençait à partir du moment où tous les ions SO_4^{2-} du gypse en solution ont disparu, permettant ainsi le passage en solution d'une plus grande fraction des alcalis du clinker.

Dans ce qui suit, nous désignerons les divers points singuliers des courbes, c'est-à-dire les points qui délimitent les domaines, par $t_i \cdot \gamma_i$, t et γ étant respectivement le temps et la conductivité au point i .

II.3422 Interprétation des courbes

Dans le cas des silicates calciques purs et aussi dans celui des composés alitiques (mais avec de légers écarts), elles traduisent essentiellement les variations de concentrations en Ca^{2+} et OH^- . Indiquons que les conductivités équivalentes à 25°C sont 59,50 pour $\Lambda_{\text{Ca}^{2+}}$ et 198 pour Λ_{OH^-} /127/. Les anions silicates, trop peu nombreux (la concentration en silice soluble n'excède jamais 50 mg par litre) et trop volumineux, n'interviennent pratiquement pas dans la

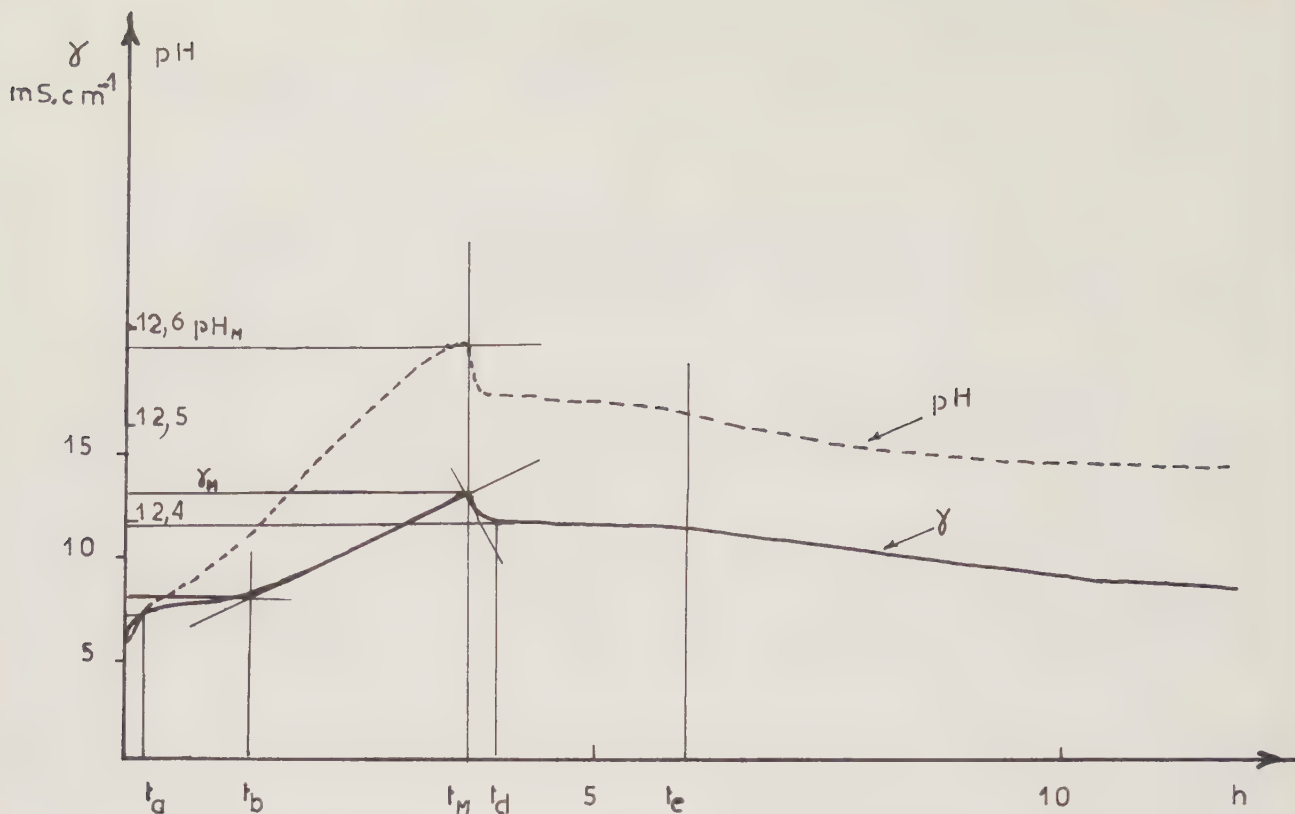


Fig. 19 - Courbes-type des mesures électrochimiques de suspensions de silicates calciques (C_3S ; $E/L = 15$; $T^\circ = 30^\circ C$).

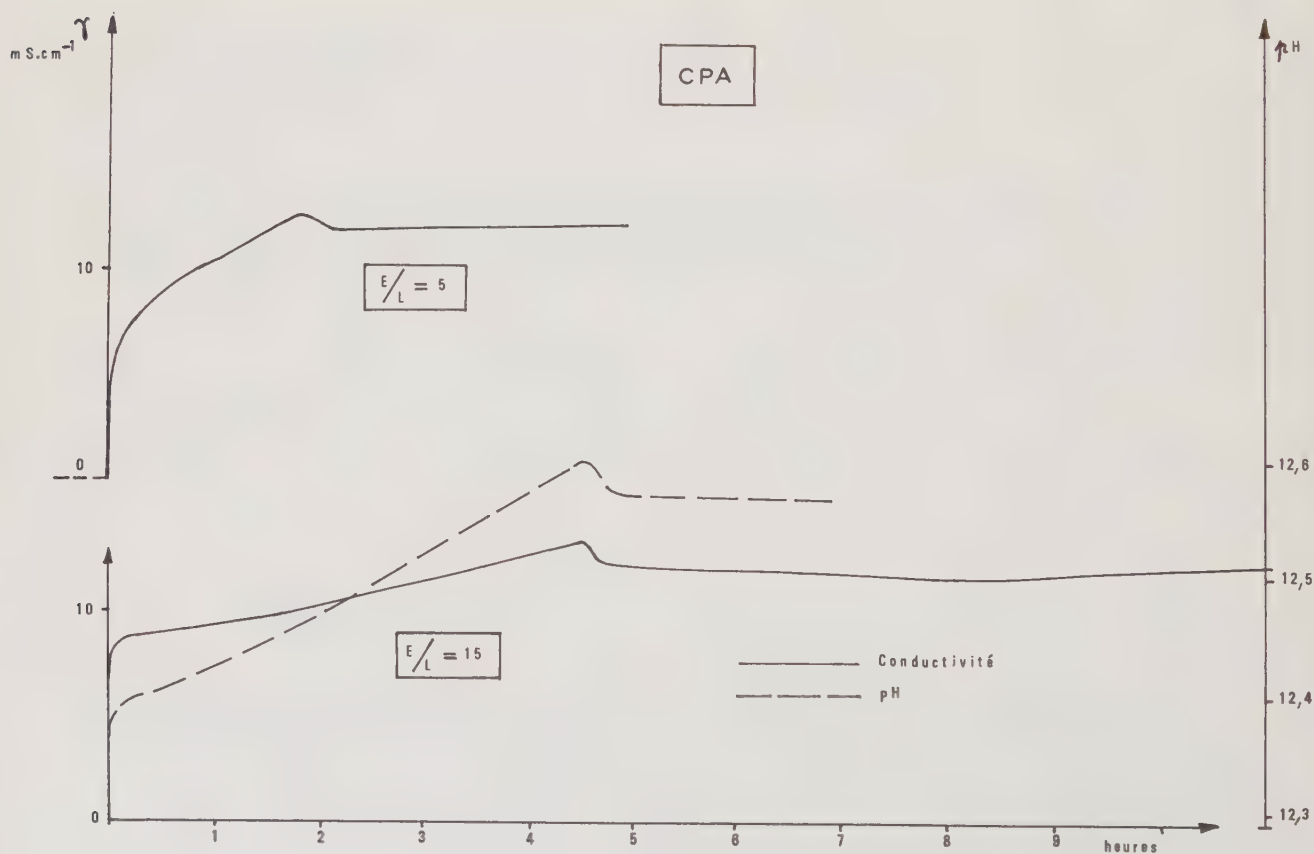


Fig. 20 - Courbes des mesures électrochimiques de suspensions de ciment Portland CPA, échantillon C ; $T = 30^\circ C$.

conductibilité électrolytique du système, bien que leur conductivité-équivalente propre soit de l'ordre de 50 à 70 d'après une estimation de Pascal /128/.

Nous avons vérifié par comparaison de solutions de Ca(OH)_2 et de suspensions diluées de C_3S que les valeurs de conductivité étaient effectivement déterminées par les ions Ca^{2+} et OH^- . A signaler, que dans le cas des suspensions, il est nécessaire de corriger la conductivité pour tenir compte du volume de la fraction solide dispersée dans la phase liquide. L'extrapolation des courbes au delà du point de saturation en Ca(OH)_2 a été effectuée à partir du dosage chimique des teneurs en ions Ca^{2+} dans le filtrat des suspensions.

Nos résultats sont assez concordants avec ceux obtenus par Longuet et Zelwer /123/ pour des solutions de Ca(OH)_2 sursaturées préparées à l'aide de résines échangeuses de cations.

La figure n° 21 donne la courbe d'étalonnage des conductivités en fonction de la teneur en CaO . Elle est sensiblement linéaire dans le domaine des concentrations qui nous intéressent soit de 0,75 à 2,0 g.l⁻¹.

Lorsque des corrections de température ont été nécessaires, nous avons appliqué la relation classique :

$$\gamma_T = \gamma_{30^\circ\text{C}} [1 + x (T - 30^\circ\text{C})]$$

en prenant pour x la valeur proposée par Halsted et Lawrence /129/ soit 0,017. Par une série d'essais dans le domaine + 10°C à + 75°C, nous avons vérifié la validité de la relation et de la valeur adoptée pour x .

Nous pouvons déjà donner des indications sur la signification des points singuliers, $\gamma_i \cdot t_i$ des courbes conductimétriques obtenues pour les systèmes $\text{C}_3\text{S} + \text{eau}$ et $\text{C.P.A.} + \text{eau}$:

- $(\gamma_a \cdot t_a)$ correspond pratiquement à la fin de la mise en solution de la chaux libre initialement présente dans le produit anhydre.

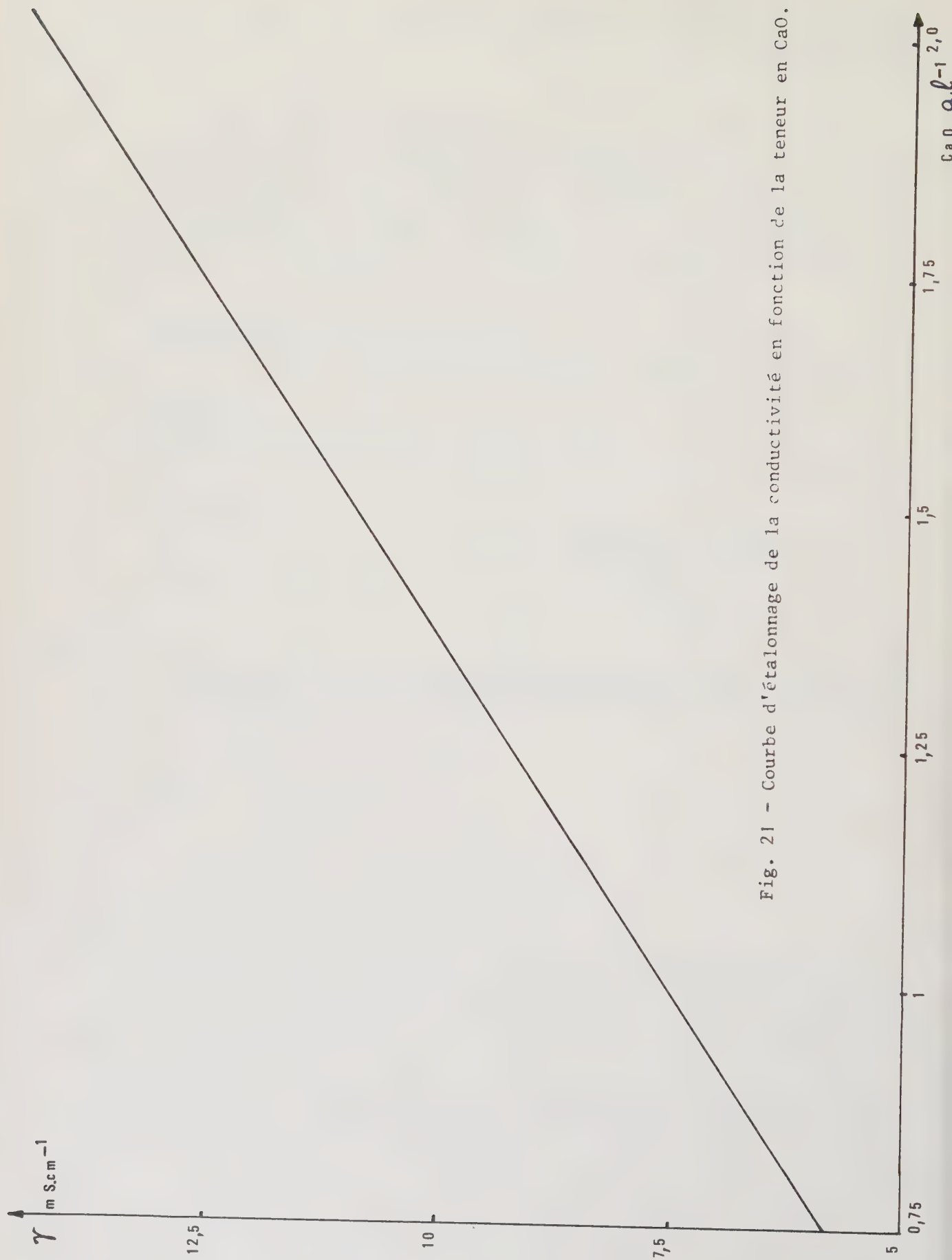


Fig. 21 - Courbe d'étalonnage de la conductivité en fonction de la teneur en CaO.

- $(\gamma_b \cdot t_b)$ correspond au moment où la libération de chaux d'hydrolyse devient tangible.
- $(\gamma_c \cdot t_c)$ (ou $\gamma_M t_M$) correspond à la concentration maximum en ions Ca^{2+} dans la phase aqueuse. C'est aussi le début de l'apparition de la chaux précipitée. La valeur de γ_M est toujours nettement supérieure à celle donnée par une solution simplement saturée en Ca(OH)_2 .
- $(\gamma_d \cdot t_d)$ correspond à une chute brutale de la teneur en ions Ca^{2+} due à la précipitation de Ca(OH)_2 . A signaler que la valeur de conductivité obtenue est toujours supérieure à celle de saturation.
- $(\gamma_e \cdot t_e)$ marque la fin du palier de conductivité.
- (γ_e, t_e) n'apparaît que pour les C.P.A. et correspond à la disparition totale des ions SO_4^{4-} apportés par le gypse initial.
- $\gamma_f \cdot t_f$ correspond au point de fin de la manipulation.

II.343 Mesures pH métriques

Les manipulations ont été conduites de la même manière que pour les précédentes. Les courbes obtenues ont une allure semblable à celles de conductivité voir figures 19 et 20.

On remarque que le pH, atteint presque immédiatement une valeur supérieure à 12.

II.344 Relations entre les mesures électrochimiques et la composition de la phase aqueuse.

Le tableau N° V récapitule les valeurs expérimentales caractéristiques t , γ , pH ainsi que les teneurs en CaO déterminées chimiquement qui ont été obtenues pour des échantillons de C_3S , de C_2S et d'alites.

Il ressort de ce tableau que, quel que soit le système étudié, on retrouve la même séquence initiale de domaines dans l'évolution de la composition de la phase aqueuse. En fait, cette évolution est dominée par la variation de la teneur en ions Ca^{2+} , laquelle atteint un maximum toujours très élevé, $1,82 \text{ g.l}^{-1}$ en CaO pour C_3S et plus de $2,00 \text{ g.l}^{-1}$ pour un C.P.A. alors que la teneur à saturation est de $1,14 \text{ g.l}^{-1}$ (à 30°C) pour une solution de Ca(OH)_2 . La sursaturation reste relativement stable, elle est encore de $1,30 \text{ g.l}^{-1}$ après 24 heures et ne descend pas en dessous de $1,23 \text{ g.l}^{-1}$ après plusieurs jours.

	Echantillons						
Nature	C ₃ S				C ₂ S _β	Alites	
Réf.	M 150		M 44	MXLI	M 152	I	II
E/L	5	15	15	15	15	15	15
γ _a	9,05	7,30	1,6	5,25	9,6	2,35	9,8
t _b	1h05	1h19	3h18	10h50	8h55	0h40	3h07
γ _b	10,4	8,55	9,5	9,2	9,9	2,50	10,5
t _c ou t _M	2h17	3h42	6h30	17h40	21h45	4h50	8h00
γ _c ou γ _M	12,6	13,1	12,0	11,0	10,7	13h15	12h35
Cg/l.	1,75	1,82				1,825	
t _M (pH)	2h12	3h20				5h10	
pH _M	12,587	12,585				12,645	
Δ (t _M -t _b)	1h12	2h23	3h12	6h50	12h50	4h10	4h53
Δ (γ _M -γ _b)	11,5	4,55	2,5	1,8	0,8	10,6	1,85
t _f	23h25	24h	8h00	19h00	26h	17h00	23h00
γ _f	9,05	9,35	10,85	9,55	9,25	10,95	10,55
C _f g/l	1,22	1,32	1,44	1,37	1,27	1,445	1,42
pH _f	12,485	12,455				12,545	
% CLi*	< 1,7 >		0,0	3,0	4,9	0,4	5,3

TABLEAU V : RECAPITULATION DES RESULTATS DE MESURES CONDUCTIMETRIQUES, PH METRIQUES ET D'ANALYSES CHIMIQUES OBTENUES POUR DES SUSPENSIONS DE SILICATES CALCIQUES ET D'ALITES. (T° = 30°C).

*CLi = Chaux libre initiale

La pH métrie renseigne sur la teneur en hydroxyles (les résultats ont d'ailleurs été recoupés par les dosages alcalimétriques). Le produit ionique $[Ca^{2+}][OH^-]^2$, calculé pour l'instant t_M , est très nettement supérieur au produit de solubilité de $Ca(OH)_2$ qui est de 35.10^{-6} à $30^\circ C$. Il atteint 100.10^{-6} dans certains cas. Par ailleurs le rapport $\frac{[OH^-]}{[Ca^{2+}]}$ des concentrations exprimées en ions y est toujours égal à 2. (Il en diffère légèrement pour les alites qui contiennent d'autres oxydes que CaO). Ce qui indique une libération de chaux d'hydrolyse sous forme moléculaire et non sous forme d'ions en rapport non-stoechiométrique.

0

0

0

Dans le tableau N° VI, ont été rassemblés les résultats des mesures identiques obtenus pour les clinkers A', B', C' et les ciments A, B C hydratés à E/L = 5 et 15 et à la température de $30^\circ C$. L'analyse chimique des filtrats a été complétée par les dosages de Na^+ , K^+ et SO_4^{2-} .

On y remarque que le pH maximum reste situé dans une fourchette relativement étroite de valeurs : $12,63 \pm 0,03$. Il se recoupe de manière satisfaisante avec la teneur en ions OH^- calculée à partir des dosages d'alcalin et d'alcalino-terreux, toutefois à condition de déduire du CaO global la part qui revient aux ions SO_4^{2-} encore présents à t_M .

On constate que, comme pour les suspensions de C_3S , la concentration en CaO reste facilement sursaturée. A 24 heures, lorsque les ions SO_4^{2-} ont disparu et que la dilution est suffisamment grande c'est-à-dire $E/L > 30$ (d'où une faible teneur en alcalis), elle est encore de l'ordre de $1,3 \text{ g.l}^{-1}$.

E/L	CLINKER			C.P.A.			CLINKER			C.P.A.		
	A'	B'	C'	A	B	C	A'	B'	C'	A	B	C
	5						15					
t_b	1h20	1h33	?	0h47	1h43	0h55	1h31	2h13	2h20	1h54	1h40	1h38
γ_b	12,30	10,40	-	~13,4	11,90	10,60	10,80	9,70	10,00	10,50	9,00	9,60
t_M	2h45	2h58	1h05	2h16	2h55	1h55	4h20	5h46	6h14	4h18	5h05	3h54
γ_M	15,20	12,45	12,55	15,40	13,45	12,70	13,45	13,25	12,60	13,50	13,30	13,15
$C_M \left\{ \begin{array}{l} \text{g/l} \\ \text{mM/l} \end{array} \right.$	1,47 26,2	1,57 28,0	1,63 29,1	1,93 34,4	2,26 40,3	2,38 42,5	1,56 27,9	1,66 29,6	1,59 28,4	2,05 36,55	2,24 40,0	1,925 33,4
$N_M + K_M$ en mM/l	14,2	3,5	4,9	13,1	3,5	2,8	3,3	1,3	1,8	2,2	1,8	1,2
$\bar{S}_M$ en mM/l	5,3	0	0	15,1	14,5	14,9	1,8	0	0	6,5	10,6	3,25
pH_M	-	-	12,64 ₅	12,66	-	12,59	12,67	12,63	12,65	12,61 ₅	12,59	12,62
$\Delta (t_M - t_b)$	1h25	1h25	~1h	1h29	1h12	1h00	2h49	3h33	3h54	2h24	3h25	2h16
$\Delta (\gamma_M - \gamma_b)$	1,90	2,05	-	2,00	1,55	2,10	3,30	3,55	2,60	3,0	4,30	3,40
t_f	19h20	18h00	19h20	18h00	19h55	17h00	24h00	22h50	25h00	23h30	23h00	25h00
$C_f \left\{ \begin{array}{l} \text{en g/l} \\ \text{mM/l} \end{array} \right.$	0,86	1,29	1,20	0,79	1,21	1,20	1,15	1,37	3,70	1,23	1,36	1,35
$N_f + K_f$	18,5	5,1	8,2	13,5	5,7	7,0	8,1	2,0	2,7	6,4	2,5 ₅	1,8
$\bar{S}_f$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CLF_f	11,15	10,8	11,95	12,59	14,6	9,06	14,23	12,64	15,60	11,30	14,76	11,10

TABEAU VI : RECAPITULATION DES RESULTATS DE MESURES CONDUCTIMETRIQUES, pH METRIQUES ET D'ANALYSES CHIMIQUES OBTENUS POUR DES SUSPENSIONS DE CEMENTS ET CLINKERS PORTLAND ($T^\circ = 30^\circ C$).

C = CaO ; N = Na₂O ; K = K₂O ; $\bar{S}^-$ = SO₃ ; CLH = Chaux libérée par hydrolyse.

II.345 Influence de divers facteurs sur les mesures électrochimiques

II.345.1 Dilution

L'effet de la variation du rapport E/L a plus particulièrement été étudié pour le ciment C.P.A. désigné par C ; les résultats sont consignés dans le tableau N° VII.

Néanmoins quelques manipulations ont été effectuées avec du C₃S, aux rapports E/L = 5 et 15 (Tableau N° V).

Les temps t_b et t_M croissent quand E/L croît. Le maximum de sursaturation atteint à 0h45 pour E/L = 1 ne se manifeste qu'à 12h05 pour E/L = 70 dans le cas du C.P.A.

On peut dire, à l'examen des résultats, que l'obtention du maximum de sursaturation en chaux est d'autant plus tardive que la dilution est plus grande. La valeur de la conductivité maximale, après correction du volume de la fraction solide, décroît jusqu'à E/L = 15 puis reste stationnaire. Il semblerait d'ailleurs, qu'il y ait un optimum de sursaturation lorsque E/L est de l'ordre de 15.

II.345.2 Nature des silicates calciques anhydres

Trois échantillons de C₃S référencés M150, M44 et MXLI, un échantillon de C₂S β et deux échantillons d'alite référencés I et II ont été comparés. Leurs caractéristiques ont été données au § I.111.2, sauf pour M44 et MXLI. Ceux-ci sont également du C₃S mais ayant subi par rapport à M150 quelques variantes dans le mode de cuisson et/ou de refroidissement et ayant subi une longue conservation en exsiccateurs.

On remarque que :

- γ_b a des valeurs qui sont aussi bien au-dessus qu'en dessous de γ_g (conductivité à la teneur en saturation de CaO, soit 8,5 mScm⁻¹ à 30°C).
- t_b a des valeurs très variables
- t_M varie dans le même sens que t_b .
- $(\gamma_M - \gamma_b)$ varie en sens inverse de $(t_M - t_b)$, donc le temps nécessaire pour passer du point (t_b, γ_b) au point (t_M, γ_M) ne dépend pas de l'accroissement de la teneur en CaO passé en solution.

C.P.A.	Dilution E/L								
Ech. C	1	3	5	9	15	30	40	50	70
t_b	0h45	0h20	1h15	1h20	1h30	0h42	0h58	0h42	0h52
γ_b	-	13,15		11,70	9,65	7,15	5,45	4,45	3,80
t_M	0h45	1h30	2h17	3h10	3h54	5h36	8h25	9h43	12h05
γ_M	13,3	13,8	13,7	13,6	13,45	12,75	12,20	12,15	12,15
$\Delta (t_M - t_b)$	-	1h10	1h02	1h50	2h24	4h54	7h27	9h01	11h13
$\Delta (\gamma_M - \gamma_b)$	-	0,65	-	1,90	3,80	5,60	6,65	7,70	8,40
pH_M			12,590		12,620				

TABEAU VII : INFLUENCE DE LA DILUTION SUR LES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES DES SUSPENSIONS DE CIMENT PORTLAND (Ech. C) à T = 30°C.

II.345.3 Etat de "fraîcheur" de fabrication des échantillons

On sait que la réactivité d'un produit peut être modifiée par vieillissement. C'est le cas pour celle du clinker dont un échantillon a été soumis à deux essais conductimétriques, l'un immédiatement après broyage et l'autre 48 heures après broyage, la conservation ayant été faite en exsiccateur. Nous avons constaté que le fait d'une telle conservation a fait croître à la fois t_b et t_M , sans modification de

γ_b et γ_M ni de $(t_M - t_b)$. C'est ce qui explique pourquoi l'échantillon de C_3S référencé MXLI conservé longtemps mais sans s'être éventé (absence de carbonatation) présente moins de réactivité électrochimique que les échantillons M150 et M44.

II.345.4 Granularité

Les courbes conductimétriques obtenues pour les fractions granulométriques 0-40, 40-80 et 80-200 microns du clinker C', fraîchement broyé, montrent que les temps t_b croissent avec la granularité mais que les écarts de temps $t_M - t_b$ restent constants (Tableau VIII).

Clinker C'	t_b	γ_b	t_M	γ_M	$t_M - t_b$
Fraction 0-40 μ	2h20	10,1	6h14	12,60	3h54
Fraction 40-80 μ	2h38	10,8	6h20	12,65	3h42
Fraction 80-200 μ			16h		
Fraction 0-200 μ	8h30	11,3	12h20	12,80	3h50

TABLEAU VIII - INFLUENCE DE LA GRANULARITE SUR LES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES DE SUSPENSION DE CLINKER C', (E/L = 15, T = 30°C).

II.345.5 Température

Toutes les hydratations précédentes ont été effectuées à 30°C. Le tableau IX, ci-après donne les caractéristiques conductimétriques obtenues à E/L = 15 pour un échantillon de C_3S et un de C.P.A. à différentes températures.

ECHANTILLON	TEMPERATURE	CARACTERISTIQUES CONDUCTIMETRIQUES						Solubilité de CaO en g/l
		t_b	γ_b	t_M	γ_M (CaO g.l ⁻¹)	$t_M - t_b$	$\gamma_M - \gamma_b$	
C ₃ S (M 150)	10°C	4h05	5,5	15h15	10,6 ₅ (1,99 ₅)	11h10	5,1 ₅	1,33
	20°C	2h10	6,6	6h53	12,2 (2,00)	5h43	5,6	1,24
	30°C	1h19	8,5 ₅	3h38	13,1 (1,82)	2h19	4,5 ₅	1,14
	40°C	~1h03	-	1h55	13,5 ₅ (1,59 ₅)	0h52	-	1,07
C.P.A. Ech. C	25°C	2h08	8,6	6h00	12,1	3h52	3,5	-
	30°C	1h30	9,45	3h54	13,1 ₅	2h30	3,7	-
	35°C	1h38	10,0	3h35	13,3	1h57	3,3	-
	50°C	0h55	10,8	1h55	13,5	1h00	2,7	-
	75°C	-	-	1h05	13,7	-	-	-

TABLEAU IX - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES CARACTERISTIQUES CONDUCTIMETRIQUES DE SUSPENSIONS DE C₃S ET DE CIMENT PORTLAND, A E/L = 15.

Les conductivités γ sont exprimées en mS.cm⁻¹. Entre parenthèses teneur maximale en CaO exprimée en grammes/litre.

II.345.6 Chaux libre initiale

D'après le tableau V, il est visible que la valeur de γ_a dépend de la teneur en CaO libre initialement présent dans le silicate calcique anhydre. Il suffit d'ailleurs de faire l'extraction de ce CaO à l'éthylène-glycol chaud, pour que la valeur de γ_a chute à une valeur pratiquement nulle.

Deux séries de manipulations, l'une sur du C₃S auquel nous avons retiré ou rajouté de l'oxyde de calcium, l'autre sur du C.P.A. avec et sans CaO libre initial, ont montré que la présence de l'oxyde alcalino-terreux entraîne un retard du point (t_b, γ_b) de l'ordre d'une quinzaine de minutes, mais ne modifie pas γ_M ni, de façon très sensible, ($t_M - t_b$).

II.345.7 Effet d'additions diverses, électrolytiques ou non

En technologie du ciment, on utilise des ingrédients divers, appelés adjuvants /65 c/, qui à faible dose facilitent la mise en oeuvre et améliorent les propriétés des mortiers et bétons. Un grand nombre d'entre eux sont des modificateurs de prise soit, accélérateurs, soit retardateurs. Ils agissent par conséquent sur la cinétique d'hydratation, c'est pourquoi nous avons examiné l'effet de quelques représentants des principaux types de ces produits sur les mesures électrochimiques. L'étude est loin d'être exhaustive ; notamment nous n'avons généralement ajouté ces produits qu'à un seul dosage alors qu'il est bien connu que leurs effets diffèrent suivant l'importance des quantités ajoutées. Nous nous limitons à ne présenter ici que les résultats des essais conductimétriques portant sur les suspensions de C₃S : Tableau N° X et figure N° 22.

ADDITIONS		CARACTERISTIQUES CONDUCTIMETRIQUES				
Nature.	Dosage	t_b	t_M	γ_M	$t_M - t_b$	$\gamma_M - \gamma_b$
(Témoïn)	0 %	1h19	3h38	13,1	2h19	4,5 ₅
+ Ca SO ₄	2 %	1h48	3h20	13,7 ₅	1h32	3,8 ₅
+ Ca Cl ₂	2 %	1h35	3h00	14,5	1h25	3,5
+ Al Cl ₃	0,5 %	1h09	4h26	13,6	3h17	6,5 ₅
	2 %	6h28	← Indéterminables →			
+ saccharose	0,5 %	4h52	≈ 28h	≈ 13,4	22h48	≈ 6,0
+ lignosulfonate de Ca	0,5 %	19h50	22h22	≈ 13,5 ₅	2h40	≈ 5,0
+ Sn Cl ₂	2 %	2h45	6h50	12,95	4h05	7,65

TABEAU X - INFLUENCE DE QUELQUES ADDITIONS ELECTROLYTIQUES OU NON, SUR LES CARACTERISTIQUES CONDUCTIMETRIQUES DES SUSPENSIONS DE C₃S, A 30°C et A E/L = 15

On constate que les sels calciques (Ca Cl₂ et Ca SO₄) allongent t_b mais diminuent $t_M - t_b$, autrement dit, il y a d'abord un retard du début de l'hydrolyse puis ensuite accélération de celle-ci. Notons que les valeurs de γ_M obtenues par calcul à partir des conductivités équivalentes des ions présents sont en bonne concordance avec les valeurs expérimentales.

Le chlorure d'aluminium, en raison de sa propre hydrolyse, inhibe complètement celle du C₃S lorsqu'il est ajouté au dosage de 2 % en poids de ce dernier. Le Chlorure stanneux agit de même mais dans une moindre mesure, à dosage égal.

Le saccharose et le lignosulfonate retardent très fortement le moment de la sursaturation en Ca(OH)₂, mais ils le font de manière distincte ; le premier allonge la durée de $t_M - t_b$ (22h48), alors que le second diffère le début de l'hydrolyse ($t_b = 22h22$), $t_M - t_b$ restant du même ordre que pour le témoin.

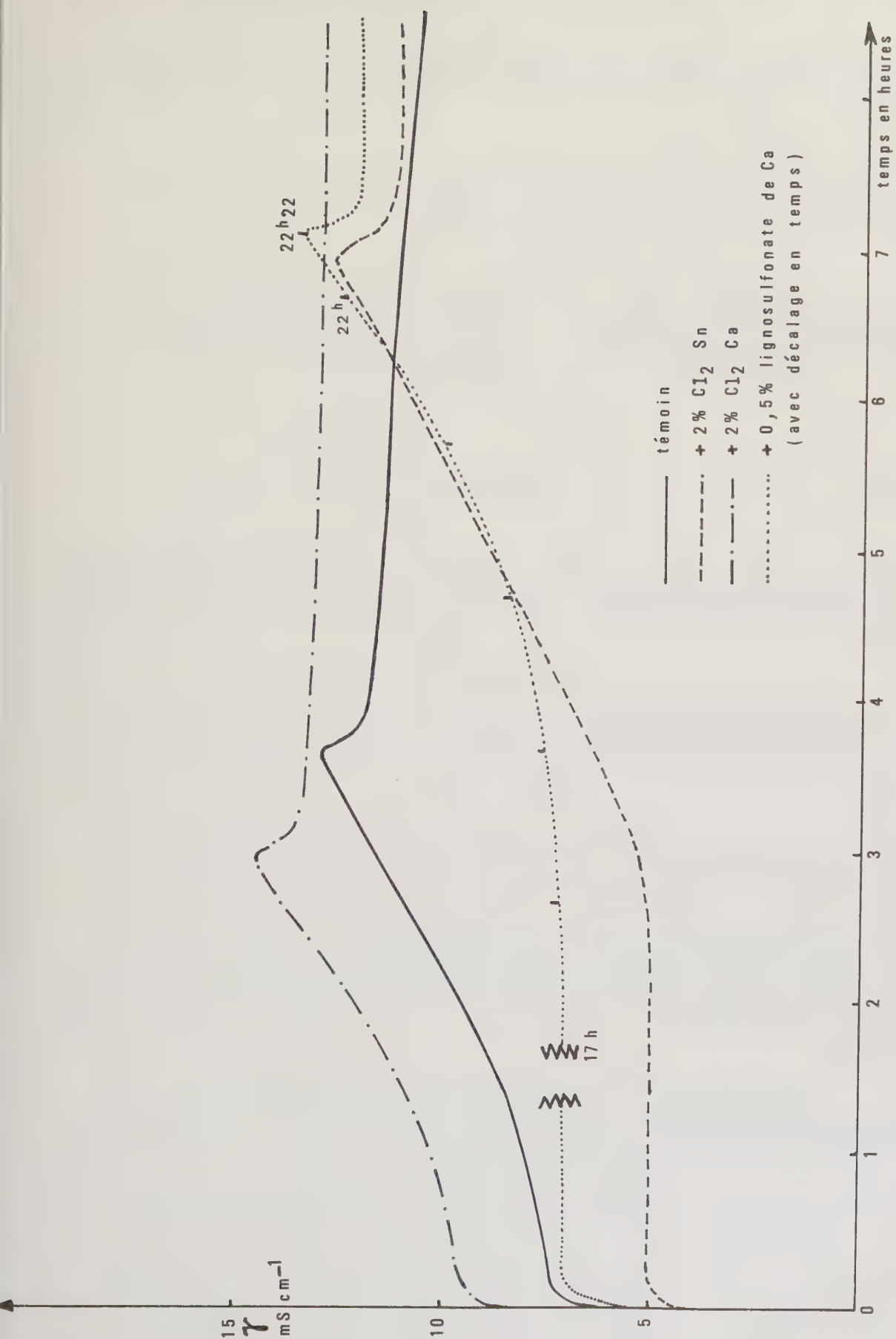


Fig. 22 - Influence de quelques additions, électrolytiques ou non, sur les caractéristiques conductimétriques de suspension de C_3S ($\text{E/L} = 15$; $T = 30^\circ \text{C}$).

Nous ne traiterons que de la phase aqueuse des systèmes en suspension, un filtre-presse étant nécessaire pour extraire celle des pâtes.

Nous avons montré que l'évolution "électro-chimique" est en fait celle de la chaux d'hydrolyse passée en solution. Est-elle représentative des processus d'hydratation de C_3S ?

Une réponse positive est apportée par la similitude d'allure des courbes obtenues pour les différents silicates calciques et pour les clinkers et ciments Portland : Cependant, pour répondre plus affirmativement il convient d'examiner le système ionique complet, c'est-à-dire y compris les ions silicatés.

II.351 Solubilité des silicates calciques

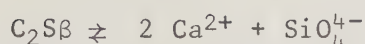
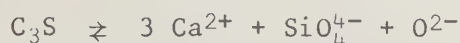
Le fait même qu'il y ait évolution de la composition ionique de la phase aqueuse et ce, pendant une longue période puisque la sursaturation dure plusieurs jours, suffit pour dire que le système n'est pas en équilibre thermodynamique.

C'est d'ailleurs l'extrême lenteur d'établissement de cet équilibre, ajoutée à la faiblesse de la solubilité de silicates calciques et à la difficulté d'identification et de dosage des ions silicatés, qui fait que l'état dissous des systèmes en question est encore mal connu.

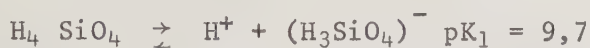
On ne peut même pas affirmer que pendant la période initiale, si courte soit-elle, il y ait dissolution vraie du C_3S . Fujii et Kondo, /130/ par une technique un peu particulière d'extraction sur papier, n'ont trouvé après une demi-minute d'hydratation en pâte qu'une millimole de SiO_2 par litre de solution pour 10 millimoles de CaO . D'après nos résultats portant sur des systèmes dispersés de telle façon que les domaines des divers stades d'hydratation soient dilatés en temps, nous n'avons jamais trouvé de rapport stoechiométrique C/S égal à 3. (même pour des systèmes où la chaux libre initiale avait été préalablement éliminée).

Nous sommes donc d'accord avec Stein /131/ pour penser qu'il n'y a pas de dissolution de C_3S , mais hydrolyse dès la mise en présence d'eau de celui-ci.

Les silicates calciques anhydres, étant des composés ioniques, sont susceptibles de se décomposer suivant :



Dans l'eau, ils se comportent donc comme des sels d'acide très faible (acide orthosilicique) et de base forte (hydroxyde de calcium). Mais on ne leur connaît que deux étapes de diosociation ionique :



dont les constantes d'équilibres, à 30°C, établies pour les silicates calciques par Greenberg et Chang /48/ sont toujours en usage. Les anions $(HSiO_4)^{3-}$ et $(SiO_4)^{4-}$ ne peuvent exister en raison de leur profonde hydrolyse.

Dans les équilibres thermodynamiques du système $H_2O - SiO_2 - CaO$, seul le silicate d'acide monocalcique hydraté, $CaH_2 SiO_4$, paraît bien défini ; son produit de solubilité a été évalué, toujours par Greenberg et Chang à :

$$Sp = a_{Ca^{2+}} \times a_{H_2 SiO_4^{2-}} = 10^{-7,0 \pm 0,1} \quad \text{à } 25^\circ C$$

En revanche, ces auteurs considèrent que le $Ca_2 SiO_4$ souvent cité, serait en réalité une solution solide de $Ca(OH)_2$ dans $Ca H_2 SiO_4$ /132/. Dron /133/ a établi que l'on ne peut avoir $Ca_2 SiO_4$ à $pH < 12,7$ mais seulement $Ca (H_3SiO_4)_2$.

Donc, en résumé, seuls $H_4 SiO_4$ et les ions $(H_3SiO_4)^-$ et $(H_2SiO_4)^{2-}$ sont susceptibles d'exister dans la phase aqueuse de nos systèmes. Leurs proportions sont variables avec le pH. Mchedlov-Petrossyan /134/ estime qu'à $pH = 12$, il y a 50 % de $(H_3SiO_4)^-$, 50 % de $(H_2SiO_4)^{2-}$ et seulement 0,01 % de $H_4 SiO_4$. A $pH = 13$, il n'y aurait plus que 9,1 % du premier et 90,9 % du second. Nous n'avons pas cherché à connaître la répartition

des silicates, d'autant que la teneur globale en silice soluble n'excède jamais 0,85mmole/litre pour E/L = 15 à 30°C. Toutefois, le pH étant presque instantanément porté au-dessus de 12, il ne peut y avoir d'acide silicique libre en solution.

II.353 Evolution de la composition ionique

A titre d'indication, valant exemple, nous donnons dans le tableau N° XI, les variations de composition de la phase aqueuse avec le temps d'hydratation pour le système C₃S-eau, E/L étant égal à 15, à la température de 30°C.

La concentration en silice suit sensiblement la même variation qualitative que celle de CaO, notamment il y a simultanéité de leur maximum. Elle se situe à un niveau très faible 48,5 mg.l⁻¹ à 3h38 (t_M) et seulement 5 mg.l⁻¹ après une trentaine d'heures.

Celle de CaO s'accroît très rapidement, jusqu'à un maximum auquel correspond un dépassement de saturation exprimé par le rapport $\frac{[CaO_{maxi}]}{[CaO \text{ à saturation}]}$ supérieur à 1,6. Nous savons, depuis le § II.344, que la teneur en hydroxyles lui est liée dans le rapport ionique 2*.

L'hydroxyde de calcium est une base forte donc entièrement dissociée, alors que les silicates sont des sels d'acides faibles, donc peu dissociés. La faible teneur globale de ces derniers dans la phase aqueuse fait que leurs ions sont pratiquement absents de la phase aqueuse et par conséquent qu'ils n'interviennent pas dans la conductibilité électrique ni dans le pH.

Il ressort de toutes les considérations précédentes que la variation des caractéristiques électrochimiques de la phase aqueuse traduit bien, tout au moins jusqu'à t_M, l'évolution de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques.

* Comme il est d'usage en chimie analytique nos teneurs sont exprimées en termes d'oxydes, et non d'éléments ou d'ions, mais la correspondance est aisée à faire.

temps d'hydratation	1h	1h50	2h40	3h15	3h38	3h53	4h08	4h44	5h03	6h46	8h35	13h	16h	18h	24h	27h	48h	72h	5j
Conductivité en mS cm ⁻¹	8,0	9,3 ₅	11,2	12,3 ₅	13,3	12,7 ₅	11,8	11,4	11,2 ₅	11,1 ₅	10,0	9,8 ₅	9,75	9,7	9,3	9,2	8,8	9,0	9,2 ₅
Teneur en SiO ₂ exprimée en 10 ⁻³ g/l	11	21		35	48,5	35	24	23			21			18	13	5	4	5	4
Teneur en CaO exprimée en g/l	1,00	1,19	1,43	1,69	1,78	1,59	1,58	1,52	1,52	1,48	1,39	1,33	1,30	1,30	1,28	1,26	1,44	1,23	1,24

TABEAU XI - VARIATION EN FONCTION DU TEMPS D'HYDRATATION DE LA COMPOSITION DE LA PHASE AQUEUSE POUR C₃S A E/L = 15 ET A 30°C

L'évolution "électrochimique" caractérise la progression de l'hydratation à très court terme, jusqu'au moment où se manifeste le début de la précipitation de Ca(OH)_2 .

Elle est d'autant mieux révélée que la dispersion est plus proche d'un optimum principalement déterminé par le rapport E/L, la vitesse d'agitation et la température. C'est d'ailleurs la recherche de cet optimum qui nous a permis d'établir notre modèle expérimental dont les paramètres sont : $E/L = 15$, vitesse de l'ordre de 150 tours/minute, température = 30°C .

Le choix de l'indicateur électrochimique, conductivité ou pH est intéressant non seulement parce-qu'il donne un signal enregistrable en continu mais aussi parce qu'il traduit l'évolution de la composition de la phase aqueuse. En effet, nous avons montré que dans le cas des suspensions de C_3S les variations de teneur en ions Ca^{2+} ou OH^- correspondaient à une libération sous forme moléculaire de la chaux d'hydrolyse. La cinétique suivant laquelle cette chaux est libérée doit permettre de trouver la loi suivant laquelle le C_3S est attaqué par l'eau.

L'avantage d'avoir opéré sur des suspensions réside en définitive dans le fait que la variation de la caractéristique électrochimique couvre une plage de temps plus grande, ce qui permet de mieux suivre l'évolution de la variable et de mieux mettre en évidence l'effet des facteurs qui peuvent modifier l'hydratation. Nous avons pu ainsi mettre en évidence les effets accélérateurs ou retardateurs de certains produits minéraux ou organiques utilisés sous le nom d'adjuvants en technologie cimentière.

Nos essais en vue de relier les caractéristiques électrochimiques des pâtes au phénomène de prise n'ont pas été fructueux. Cependant ils ont permis de montrer que leurs variations, à une échelle temps plus réduite, étaient les mêmes, quant à leur allure, que celles constatées sur les systèmes nettement plus dispersés. Ce qui donne un crédit supplémentaire à la validité de notre modèle, d'autant que la similitude d'allure existe non seulement avec les pâtes de C_3S mais aussi avec celles de ciment C.P.A.

II.4

ETUDE COMPLEXE DE L'EVOLUTION DU SYSTEME HYDRATE

=====

Par l'étude électrochimique, nous n'avons traité le problème d'hydratation que sous l'angle de l'évolution de la phase aqueuse. Il convient maintenant de le traiter par l'évolution de la phase solide ou mieux par celle du système tout entier. Or, il n'est plus possible, sauf en microcalorimétrie de suivre en continu cette évolution. C'est pourquoi nous avons fait intervenir un ensemble de méthodes, chacune donnant un aspect de l'avancement de la réaction. Notre étude complexe comprend donc :

- l'étude de l'évolution minéralogique de la phase solide,
- l'étude de l'évolution de la phase C-S-H,
- l'étude de l'évolution des chaleurs de réaction.

II.41 DETERMINATION DE LA COMPOSITION MINÉRALOGIQUE

La connaissance de la composition de la phase solide durant la période initiale de l'hydratation est un problème difficile que nous n'avons pu résoudre, excepté dans le cas du système simplifié $C_3S + \text{eau}$. Celui-ci peut être représenté par l'équation chimique :



La phase solide comprend donc trois composés dont les variations de teneurs peuvent permettre de suivre l'avancement de la réaction d'hydratation.

II.411 Dosage de la phase hydroxyde de calcium dite aussi portlandite

La méthode la plus courante de dosage dans les liants hydratés est celle connue sous le nom de "Franke modifiée à temps ou à proportions variables". Elle consiste à extraire à chaud $Ca(OH)_2$ par le mélange ester acétate d'éthyle-alcool isopropylique. Elle est relativement longue, puisque pour trouver le compromis entre l'extraction du $Ca(OH)_2$ libre et la non-attaque des silicates hydratés, il faut répéter les dosages en faisant varier soit les temps d'attaque soit les proportions solvant-solide. Nous l'avons assez rapidement abandonnée.

Nous avons tenté l'application de la diffraction quantitative de rayons X, basée sur la loi de Klug et Alexander /135/ qui relie l'intensité d'une raie caractéristique du composé dosé à la teneur de celui-ci, compte tenu des coefficients d'absorption massique. La raie de référence est donnée par l'une des raies de la plaquette de béryllium protégeant l'échantillon (voir § I.231). La tentative a échoué, les intensités relatives des raies principales du $Ca(OH)_2$ formé par l'hydrolyse du C_3S , notamment 4,90 Å (0001) et 3,11 (10.0), étant anormales, voire aberrantes.

par rapport à celles du Ca(OH)_2 classique. L'origine de ces anomalies sera discutée au § III.512.

0

0

0

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) qui est plutôt qualitative peut être rendue quantitative lorsqu'elle est pratiquée avec un microanalyseur du type Mazière (voir § I.221) et lorsque l'évaluation de la surface des pics est faite par planimétrie. Une précaution est à prendre en ce qui concerne nos échantillons en raison de l'existence de deux pics contigus dans le domaine de température spécifique de la chaux. Nous avons pu préciser leur attribution ; le pic à 430°C correspond au Ca(OH)_2 initialement présent dans le matériel étudié ; le pic à 460° correspond à la chaux d'hydrolyse des silicates.

La figure n° 23 montre la très bonne relation linéaire entre la teneur en chaux (déterminée par thermogravimétrie) et la surface des pics des thermogrammes de μ A.T.D.

0

0

0

Finalement, la méthode que nous avons retenue est l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) dont l'appareillage utilisé est décrit au § I.222. Le principe et le mode opératoire sont ceux que nous avons présentés dans une publication /32/ relative au dosage de la chaux libre dans les ciments anhydres. La teneur en hydroxyde de calcium se calcule à partir de la perte en eau hydroxylique comprise entre les deux discontinuités de la courbe A.T.G. situées, l'une vers 400° , l'autre vers 450°C . Les avantages de cette méthode sont multiples : bonne spécificité, grande précision et obtention simultanée de données intéressantes pour la connaissance de la composition minéralogique du système étudié. En effet, la courbe A.T.G. permet d'une part de déterminer la perte au feu et la teneur en carbonates (d'où la possibilité de correction de la teneur en Ca(OH)_2 en cas de carbonatation intempestive) et, d'autre part de visualiser les différentes

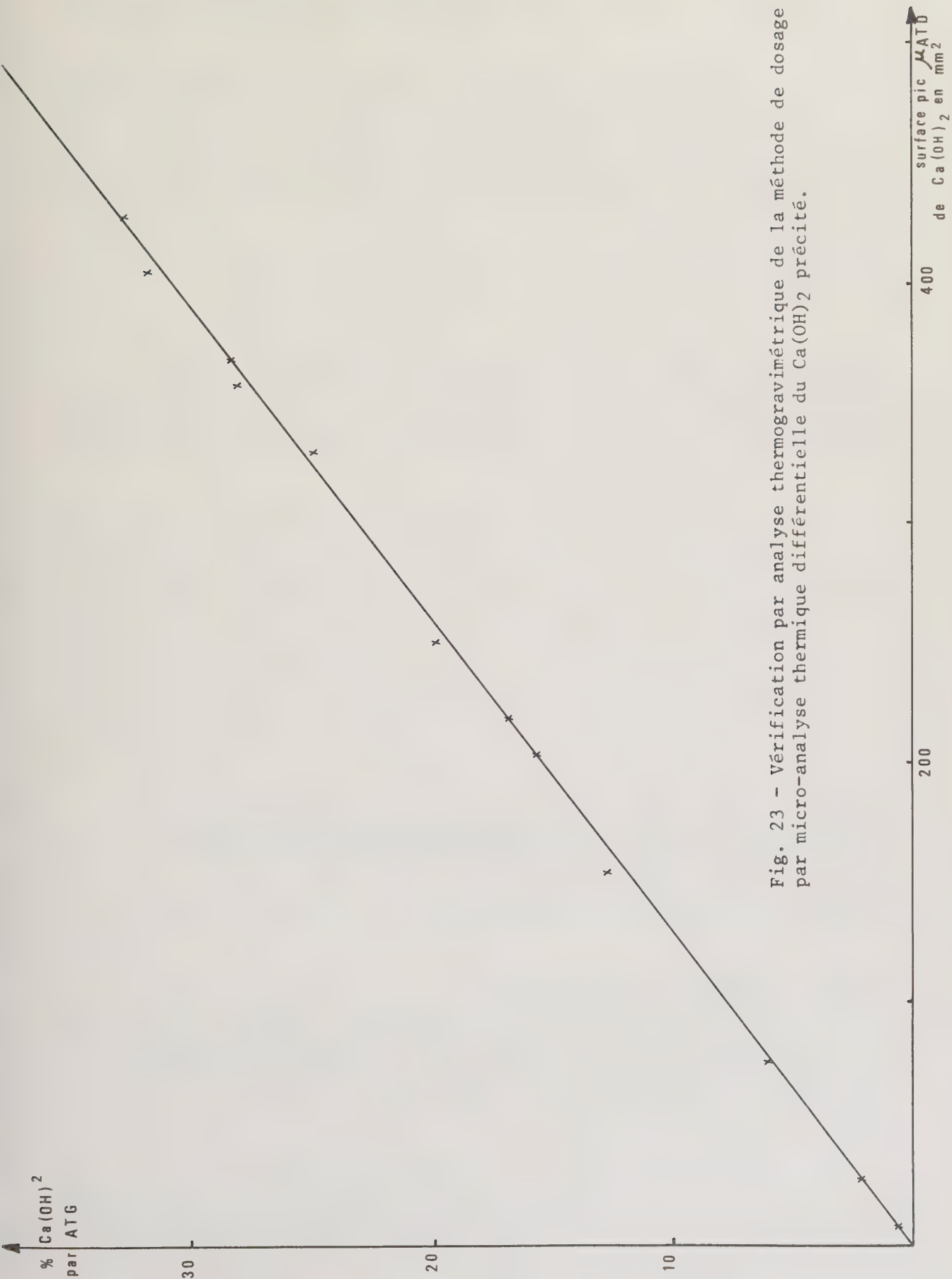


Fig. 23 - Vérification par analyse thermogravimétrique de la méthode de dosage par micro-analyse thermique différentielle du Ca(OH)_2 précité.

formes d'eau dont les énergies de liaison sont en relation avec les domaines de leur stabilité thermique.

Kantro /56/ et Lea /6/ ont critiqué cette méthode en alléguant qu'une fraction de la chaux se trouve sous forme amorphe, laquelle n'aurait pas les mêmes caractéristiques thermiques que l'hydroxyde de calcium, normalement cristallisé. Nous avons fait une vérification, pour lever cette objection, en cryosublimant sous vide, la liqueur surnageante d'une suspension de C_3S préalablement au repos pendant 48 heures. La microscopie électronique a permis de constater la présence de globules de chaux, caractéristiques d'un état amorphe. L'analyse thermogravimétrique a montré que cette chaux perd son eau dans un domaine de température pratiquement identique à celui qui est spécifique à $Ca(OH)_2$ normal.

Par ailleurs, Locher /136/ a montré que la teneur en $Ca(OH)_2$ déterminée par A.T.G. était systématiquement inférieure de 0,35 % à celle déterminée par la méthode Franke modifiée. Cet écart systématique ne peut être imputable qu'à l'attaque un peu trop poussée, par le solvant d'extraction, de la matrice constituée par les produits en cours d'hydratation.

0

0

0

Si nous avons attaché un tel intérêt au dosage de la phase $Ca(OH)_2$, c'est en raison ainsi qu'on le verra au § II.442, de son importance dans l'établissement de la composition minéralogique de la matrice et de la composition chimique de la phase C-S-H.

II.412 Dosage de la phase C-S-H

A notre connaissance, il n'existe aucune possibilité de la doser directement. Nous avons, au § I.121.3, souligné que l'absence de caractéristiques particulières rendait déjà irréalisable l'identification au sein d'un mélange.

Rappelons que :

- sa composition chimique n'est pas celle d'un composé défini (x et y de sa formule $C_x S H_y$ peuvent varier de façon continue dans des intervalles encore mal précisés),

- sa structure est quasiment inorganisée (très faible cristallinité ou voisine de l'état amorphe),

- la taille de ses particules élémentaires est très faible, quelques centaines d'Angströms au plus dans leur plus grande dimension.

Ce n'est donc que par différence, quand on connaît parfaitement la composition du produit initial et celle des autres constituants, qu'on peut déduire la teneur en phase C-S-H.

II.413 Dosage du C₃S resté anhydre

La plupart des auteurs dosent C₃S résiduel par diffractométrie quantitative de rayons X. Nous avons fait quelques essais en comparant la raie 2,20 Å du C₃S avec la raie 1,98 Å du béryllium, mais la dispersion des résultats est très grande, supérieure à 10 %.

Les analyses par μ .A.T.D. nous ayant donné une excellente reproductibilité de hauteur et de surface des pics caractéristiques du C₃S (pour une prise d'essai identique), nous les avons effectuées systématiquement sur nos résidus hydratés. La teneur en C₃S résiduel est obtenue en rapportant la hauteur de chacun des pics 900 et 945°C à ceux du produit anhydre (voir fig. N° 4 courbe "a") et en prenant la moyenne des deux rapports. Il est cependant nécessaire de faire des corrections pour tenir compte de la teneur réelle en C₃S du produit anhydre. L'estimation de l'erreur relative conduit à une précision de 5 %. Récemment, Ramachandran /137/ a fait connaître qu'il utilisait la même méthode, ce qui en confirme la validité.

II.42 DETERMINATION DU DEGRE D'HYDRATATION

Le degré d'hydratation, d_H , se définit comme étant le quotient de la quantité de C₃S hydraté au temps t_i par la quantité de C₃S anhydre initiale.

Sa détermination la plus simple consiste à utiliser le résultat donné par la μ .A.T.D., c'est-à-dire la teneur en C₃S résiduel et à effectuer le calcul :

$$d_H = \frac{C_3S \text{ anh. initial} - C_3S \text{ anh. résiduel}}{C_3S \text{ anh. initial}}$$

On peut également le calculer à partir de teneurs en chaux d'hydrolyse ou en eau combinée, mais à condition de connaître les valeurs maximales atteintes par ces teneurs quand l'hydratation est totale.

Dans le cas du ciment C.P.A., le problème est plus ardu car d'une part il s'agit d'un mélange de minéraux qui ne s'hydratent pas à la même vitesse et, d'autre part, l'alite ne présente pas en μ .A.T.D. les pics du C_3S . On se contente de suivre l'évolution des teneurs en chaux d'hydrolyse ou en eau combinée.

II.43 DETERMINATION DE L'EAU COMBINÉE, DITE AUSSI EAU NON ÉVAPORABLE

Il est toujours facile de déterminer la teneur en eau d'un échantillon à partir de sa perte au feu, moyennant la connaissance du CO_2 éventuellement présent sous forme de $CaCO_3$. Le problème est celui du séchage préalable de l'échantillon. En effet, les hydrates de nos produits sont très sensibles aux conditions de dessiccation, que celle-ci se fasse sous vide ou par chauffage. Il est par conséquent quasiment impossible de trouver le point qui marque la fin de l'élimination de l'eau évaporable, dont l'eau adsorbée, et le début du départ de l'eau combinée ou eau chimiquement liée.

L'Ecole américaine de Brunauer préconise la dessiccation par mise en équilibre à la tension de vapeur de la glace portée à $-79^\circ C$ (soit 0,5 microns de hauteur de mercure). Cette dessiccation, appelée "séchage D" entraîne la majeure partie de l'eau non chimiquement liée sans trop deshydrater les constituants à forte tension de dissociation de leur eau de cristallisation. L'eau résiduelle dite eau non évaporable ne comprend, outre l'eau combinée, que l'eau adsorbée la plus fortement liée. Ce mode de séchage a le gros inconvénient d'être très long, plusieurs semaines parfois.

Nous avons préféré nous libérer de cette sujétion de trop longue attente en n'effectuant qu'un séchage de quelques heures sous vide primaire mais complété d'une analyse thermogravimétrique afin d'établir le "spectre" de l'eau résiduelle.

Quelques manipulations préalables nous avaient permis de constater :

- d'une part l'existence, sur les thermogravigrammes, d'un point reproductible défini par l'intersection des tangentes des deux premières portions de courbe. Il se situe dans l'intervalle de température 120-150° pour une allure de chauffe de 150° C.h⁻¹, voir figure n° 24 point A,

- d'autre part, la teneur en eau perdue au-delà de ce point n'est que très légèrement plus faible (de 0,2 à 0,3 %) à la teneur en eau non-évaporable déterminée par séchage "D".

La figure N° 24 montre la correspondance que nous avons établie entre les pics de μ .A.T.D. et les domaines de pertes en A.T.G. Les écarts de température proviennent de ce que, suivant les appareils, les prises de température de l'échantillon ne sont pas faites au même endroit et surtout de ce que les vitesses de chauffe sont différentes (600° C.h⁻¹ en A.T.D., 150° C.h⁻¹ en A.T.G.).

A signaler que nous avons renoncé à la technique d'interruption de l'hydratation qui consiste à immerger la préparation dans de l'alcool éthylique et au séchage accéléré par cet alcool ou l'acétone, en raison de leur rétention tenace par les produits hydratés. L'effet de cette rétention, d'autant plus accusé que l'hydratation est plus avancée, est particulièrement nuisible pour l'interprétation des thermogrammes.

II.44 EVOLUTION DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE

Sauf mention contraire, nous n'indiquerons que les résultats obtenus pour la suspension de C₃S à E/L = 15 et T = 30°C.

L'étude électrochimique a montré qu'à l'instant t_M se produit une baisse de la sursaturation et qu'ensuite il ne se manifeste rien d'autre qu'une très lente décroissance de cette sursaturation. Or les analyses effectuées sur les résidus, recueillis après filtration et séchés comme précédemment décrit, révèlent une évolution de la composition en phases minéralogiques.

II.441 Aspects qualitatifs

II.441.1 Spectrométrie infrarouge

Les échantillons hydratés ont été pastillés dans du KBr comme indiqué au § I.2³³ et ont été examinés plus particulièrement dans deux

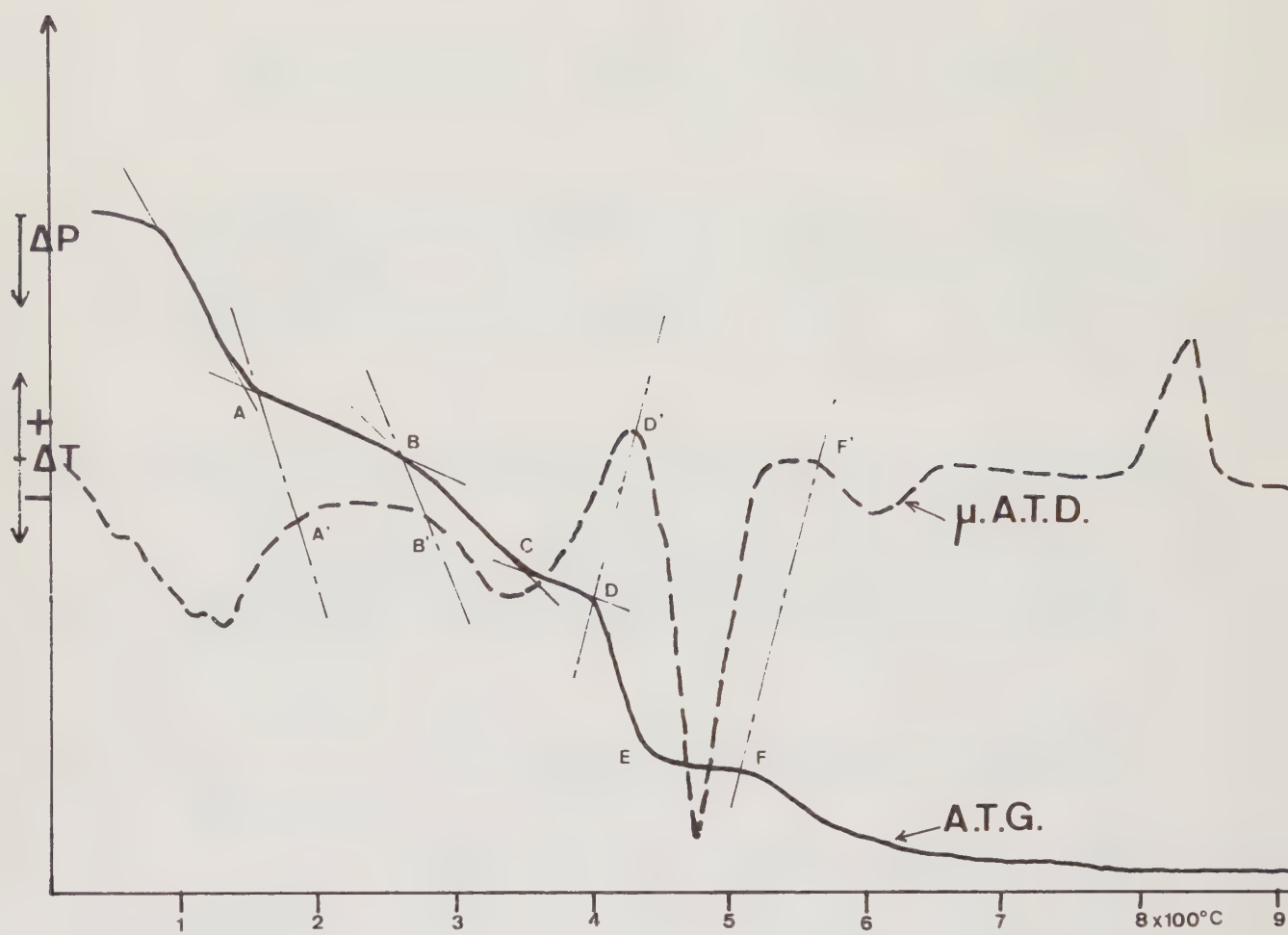


Fig. 24 - Correspondance entre les pics de $\mu\text{A.T.D.}$ et les domaines de pertes A.T.G. pour les systèmes C S + eau.

domaines spectraux avec la meilleure résolution instrumentale possible.

La figure N° 25 est relative au domaine des hydroxyles habituellement centré sur 3400 cm^{-1} . La famille des courbes classées suivant l'âge des échantillons fait apparaître une poussée du pic aigu à 3640 cm^{-1} , caractéristique des vibrations OH^- de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Une estimation semi-quantitative de la teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ peut être faite à partir de la différence des logarithmes d'absorbance relatifs au maximum et à la base des pics. Le massif proprement dit des vibrations OH^- ne révèle pas d'autres modes caractéristiques. Son importance s'accroît par une absorbance plus forte et par un élargissement vers les longueurs d'onde croissantes.

La figure N° 26 concerne le domaine des vibrations de valence des groupements SiO_4 . Pour comparaison, sur chacune des courbes on a porté en pointillé la courbe du C_3S anhydre. On remarque l'effacement progressif du pic 805 cm^{-1} et plus spécialement le déplacement de la bande centrée à 930 cm^{-1} vers un nouveau centre situé approximativement à 970 cm^{-1} . Ce déplacement a lieu en même temps qu'un accroissement de l'intensité. Une interprétation plus détaillée des examens du domaine des vibrations de valence des groupements SiO_4 sera faite au sous-chapitre III.5.11.3

A titre indicatif, les figures N° 27 et 28 montrent l'évolution de la bande des silicates pour un ciment Portland respectivement en suspension et en pâte. Les variations avec le temps sont similaires à celles constatées pour le C_3S .

II.441.2 Microanalyse thermique différentielle

La figure N° 29 rassemble les thermogrammes obtenus pour des durées croissantes de l'hydratation.

La croissance du pic $460\text{--}495^\circ\text{C}$ relatif à $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est très nette à partir de t_M . Le pic, qui apparaît à 430°C pour l'échantillon anhydre, disparaît dans les premiers instants de l'hydratation par suite de la dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lorsque le rapport E/L est suffisamment grand.

La figure apporte plusieurs autres informations sur les variations des échantillons.

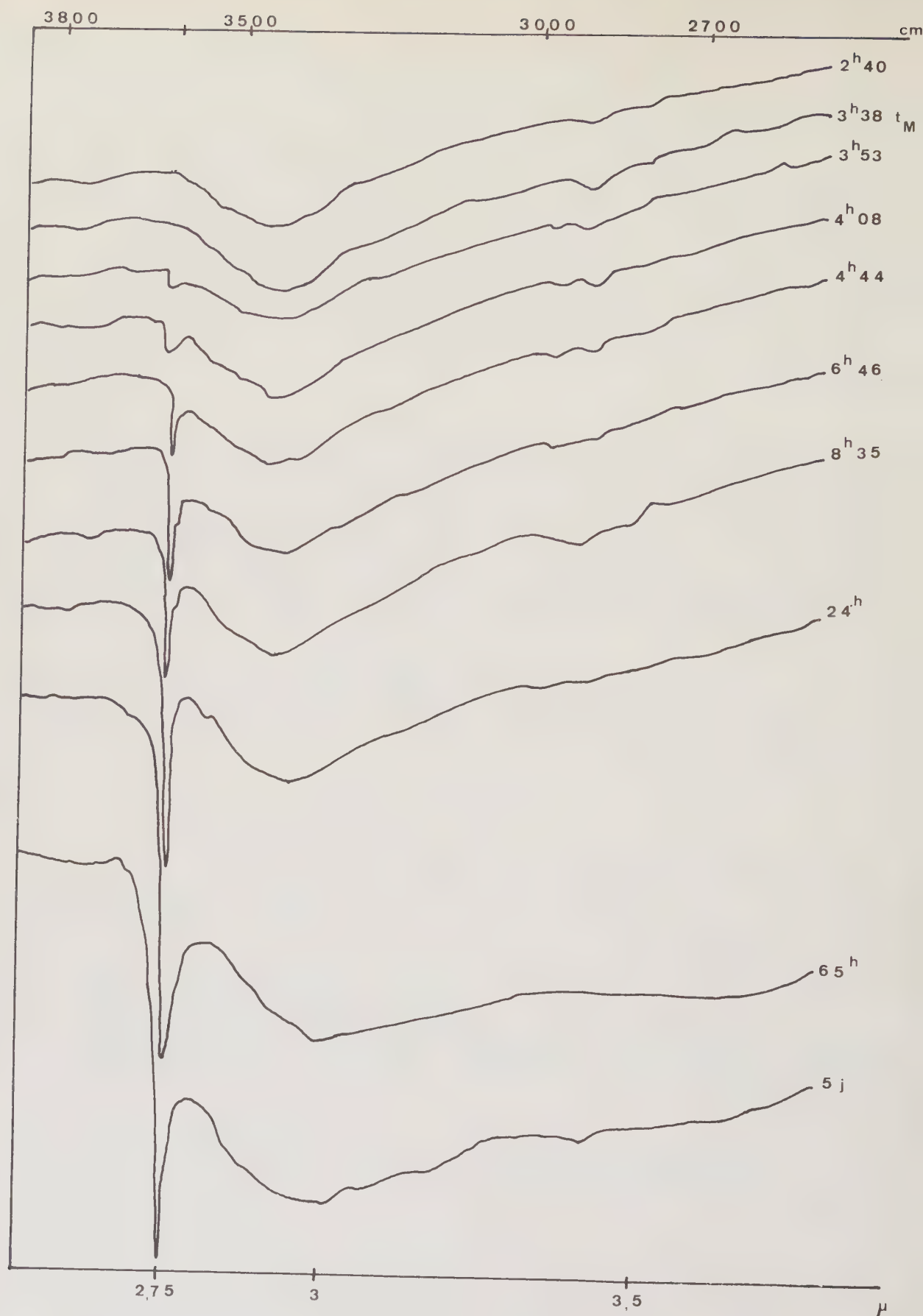


Fig. 25 - Spectrométrie infrarouge : domaine des vibrations de valence des hydroxyles.

Evolution en fonction du temps d'hydratation de C_3S (éch. n M 150 ; E/L = 15 ; T = 30° C).

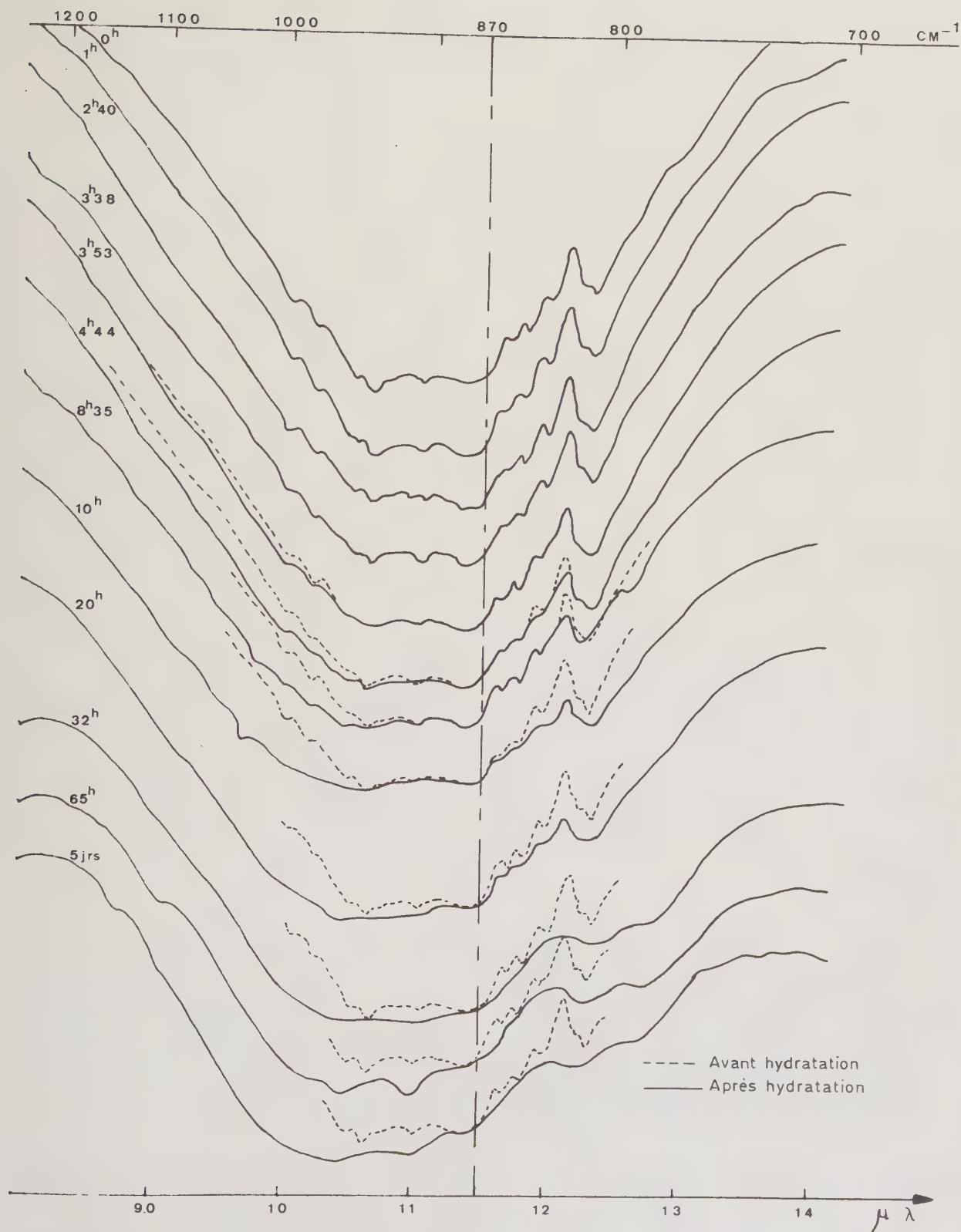


Fig. 26 - Spectrométrie infrarouge : domaine des vibrations de valence des groupes SiO_4 .
 Evolution en fonction du temps d'hydratation de C_3S
 (éch.ⁿ M 150 ; E/L = 15 ; T = 30° C).

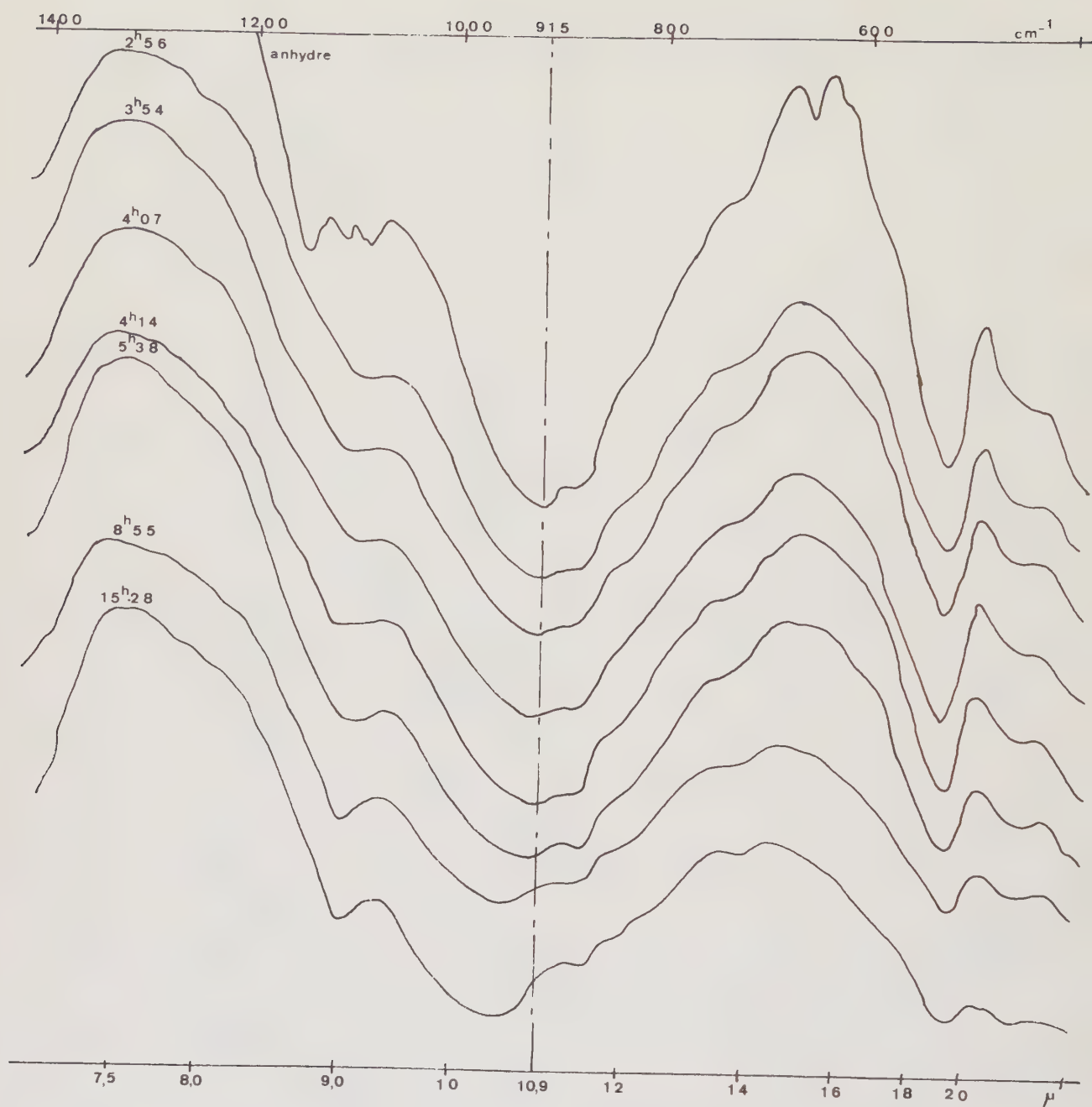


Fig. 27 - Spectrométrie infrarouge : domaine des vibration de valence des groupes SiO₄.
Evolution en fonction du temps d'hydratation de suspension de ciment C.P.A. (éch.ⁿ C ; E/L = 15 ; T = 30° C).

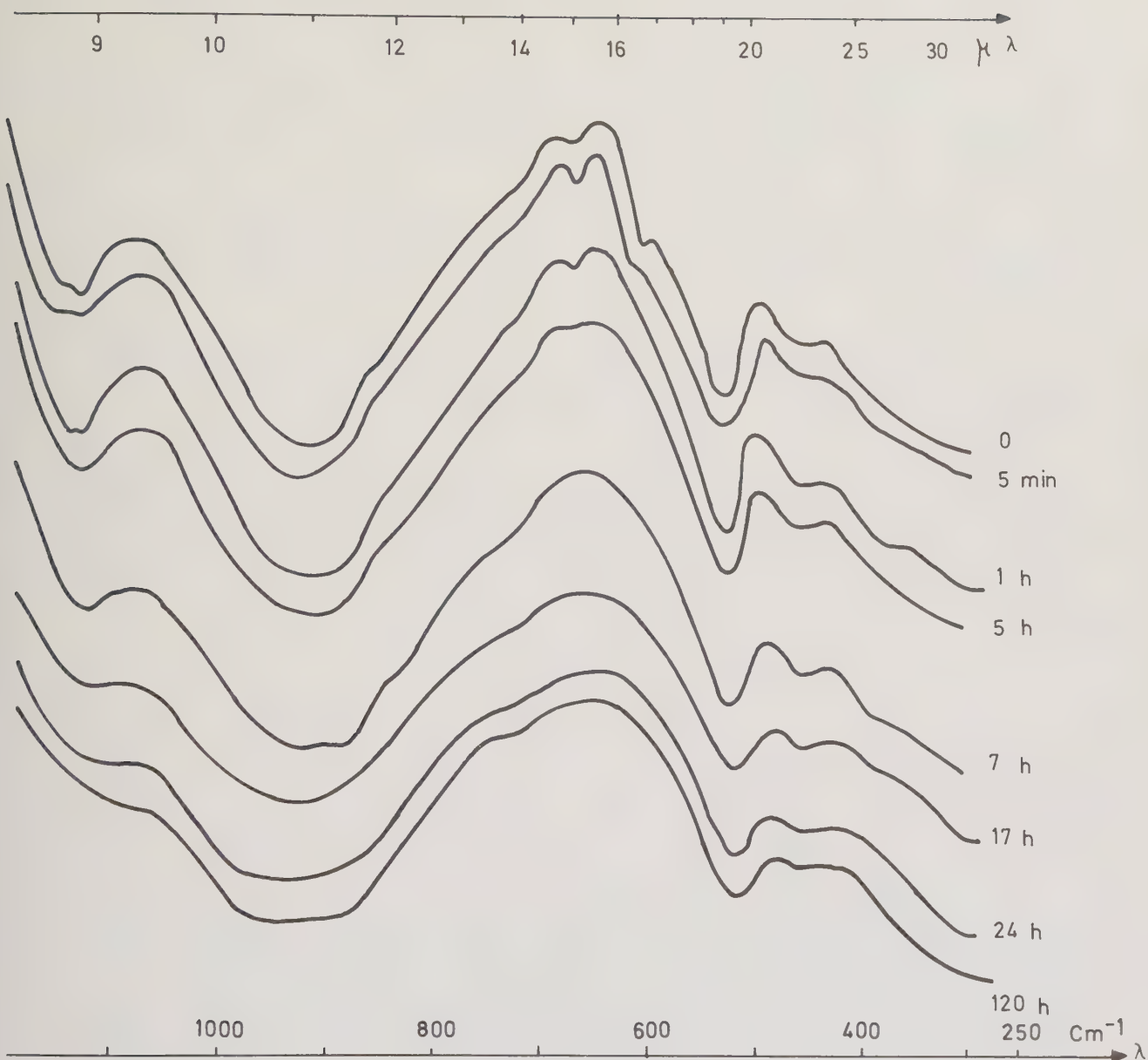


Fig. 28 - Spectrométrie infrarouge : domaine des vibrations de valence des groupes SiO_4 .
Evolution en fonction du temps d'hydratation de pâtes de ciment C.P.A. (ech.ⁿ C).

Un massif endothermique entre 20° et 200°C devient décelable après 8 heures. Pour les temps suivants, il prend de plus en plus d'ampleur et fait pointer deux sommets, l'un vers 55°C (visible dès 13 heures) et l'autre vers 95°C. Ces sommets correspondent aux dégagements d'eau physiquement liée par des forces plus ou moins grandes.

Un pic endothermique se manifeste vers 305°C dès 4 heures. Il n'est pas connu, mais nous l'avons identifié comme étant dû à la présence d'afwillite. Nous verrons que celle-ci apparaît lorsque la solution est fortement agitée, ce qui a été le cas pour cette série d'essais.

Le pic situé entre 620-670°C est attribué aux carbonates formés lorsque les précautions au cours des manipulations n'ont pas été suffisantes.

Les pics à 600, 900 et 945°C sont ceux du C₃S anhydre résiduel. Nous avons vu au § II.413 que leur disparition permettait de suivre la variation et de calculer le degré d'hydratation.

- Dès 18 heures, apparaît un pic exothermique vers 830°C, généralement attribué à C-S-H mais dû en fait à la transformation de ses produits de décomposition en wollastonite CSβ lorsque C/S est inférieur à 1 et en C₂Sβ lorsque C/S est supérieur à 2. /51, 138, 139/.

0

0

0

A titre indicatif, la figure N° 30 concerne les mêmes essais mais pour un clinker de Portland hydraté à E/L = 5. Les différences sont l'absence du pic à 305°C (donc pas d'afwillite) et celle des pics à 600, 900 et 945°C, l'alite ne les donnant pas. On constate, sur la courbe 2h45, le double pic de la chaux mentionné au § II.411. Le doublet disparaît, absorbé par sa composante relative à la chaux d'hydrolyse.

II.441.3 Microscopie électronique

Les observations ont porté sur des prélèvements faits au voisinage des points caractéristiques (t_i, γ_i) de la courbe conductimétrique.

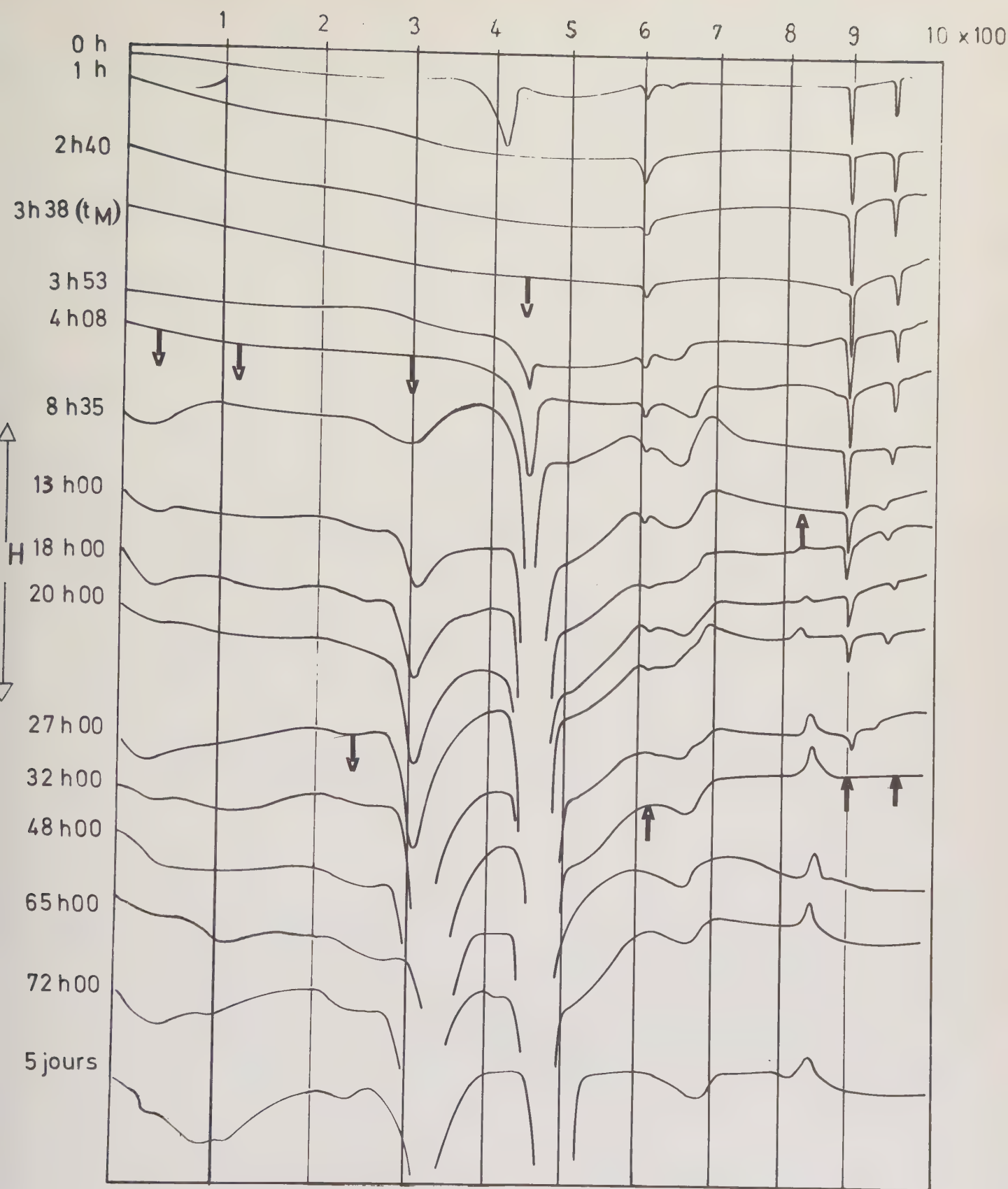


Fig. 29 - Courbes de Micro-analyse thermique différentielle : Evolution en fonction du temps d'hydratation de la phase solide d'une suspension de C_3S (éch.ⁿ M. 150 ; E/L = 15 ; T = 30° C). Les flèches indiquent le début d'apparition ou de disparition d'un phénomène thermique.

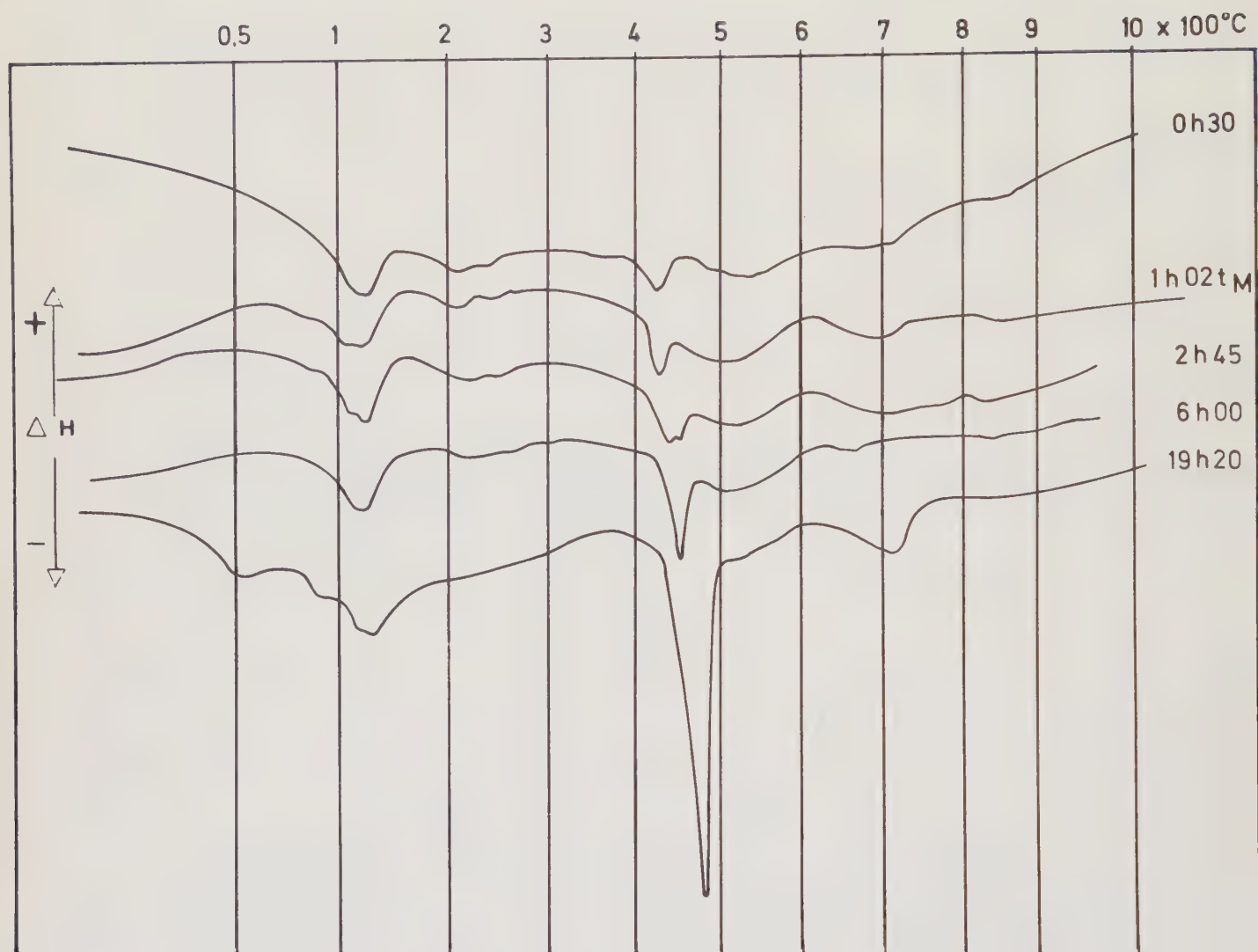


Fig. 30 - Courbes de micro-analyse thermique différentielle :
 Evolution en fonction du temps d'hydratation d'une suspension
 de ciment Portland C.P.A. ; (éch.ⁿ C ; E/L = 5 ; T = 30° C).

Dès t_M , on a constaté la présence de paillettes, en coexistence avec les globules caractéristiques de l'état amorphe, identifiés comme étant de l'hydroxyde de calcium par diffraction électronique. Avant t_M , seuls les globules sont présents lorsque la phase solide de la suspension a été séparée de la phase aqueuse.

Des particules lamellaires plus ou moins enroulées, apparaissent depuis le début de l'hydratation mais après t_M elles deviennent de plus en plus nombreuses. Elles sont par déduction, attribuées à la phase C-S-H comme on le verra au sous-chapitre III.3.

II.441.4 Diffractométrie de rayons X

Seuls quelques diffractogrammes ont été enregistrés. Ils confirment à la fois l'apparition de la portlandite à partir de t_M et, simultanément, le début de la disparition de l'alite. Les paramètres cristallographiques de la Portlandite sont respectés mais pas leurs intensités relatives de raies, ainsi que nous l'avons signalé en II.411.

La phase C-S-H est à peine détectée. Seule une bosse très aplatie autour de 3 Å est constatée pour les préparations les plus âgées (postérieures à 24 h) de notre modèle expérimental.

Pour la série à agitation forte, les préparations surtout celles âgées de plus de 48 heures révèlent la présence d'afwillite facilement identifiable puisqu'elle est une forme de C-S-H parfaitement cristallisée.

II.442 Aspects quantitatifs

La variation quantitative de l'hydratation peut être exprimée de plusieurs façons.

De toute évidence, c'est la variation de d_H qui est la plus représentative puisqu'elle traduit la transformation du C_3S .

Cependant, les variations de la teneur en chaux d'hydrolyse et de la teneur en eau liée chimiquement apportent, elles aussi, des indications intéressantes sur l'évolution du système ainsi qu'on le verra au sous-chapitre II.5.

Les résultats obtenus pour notre modèle expérimental sont consignés dans le tableau N° XII et illustrés par la figure N° 31. Ils seront exploités également en II.5

Retenons seulement que l'hydratation est accélérée dans nos conditions expérimentales, puisque terminée en un peu plus de 48 heures et que les courbes présentent toutes un point d'inflexion entre 5 et 8 heures, dénotant un changement de vitesse.

0

0

0

Les courbes de teneur en chaux d'hydrolyse obtenues pour nos 3 clinkers et ciments, dans les mêmes conditions que précédemment ont les mêmes caractéristiques d'allure que pour le C_3S ; voir respectivement les figures N° 32 et 33. On remarquera que l'accroissement ne démarre dans tous les cas qu'à l'instant t_M défini par les essais électrochimiques et que, à une translation t_M près, les courbes du ciment C obtenues pour les trois valeurs de E/L , 1, 5, 15 pourraient se superposer (fig. 33).

0

0

0

Il nous a paru intéressant de confronter toutes les valeurs de d_H obtenues pour différents systèmes de C_3S , les paramètres étant la vitesse d'agitation (de zéro à 300 tours par minute), le rapport

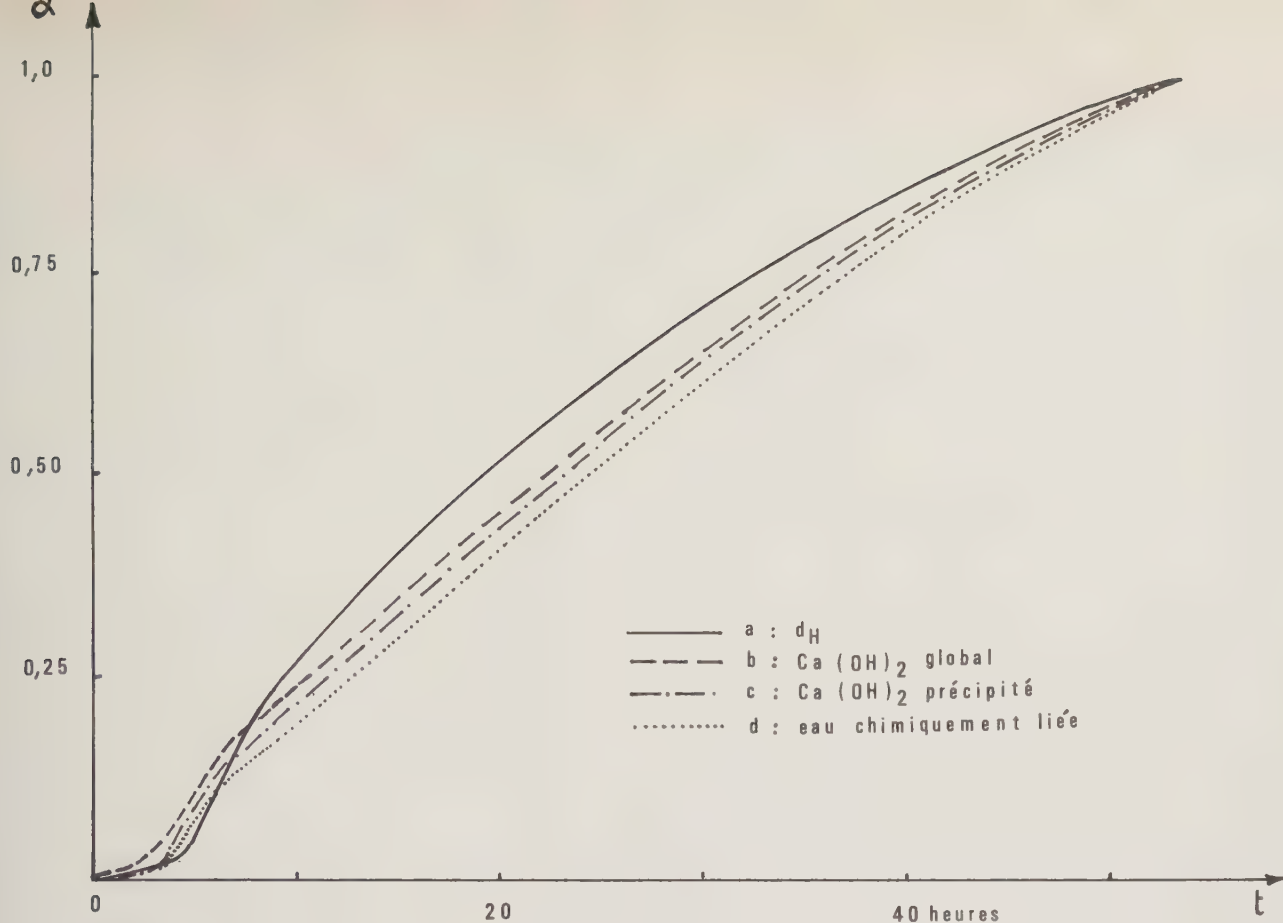


Fig. 31 - Courbes de variation en fonction du temps du degré d'hydratation d_H , (du $Ca(OH)_2$ global, du $Ca(OH)_2$ précipité et de l'eau chimiquement liée pour une suspension de C_3S (M 150), $E/L = 15$, $T = 30^\circ C$).

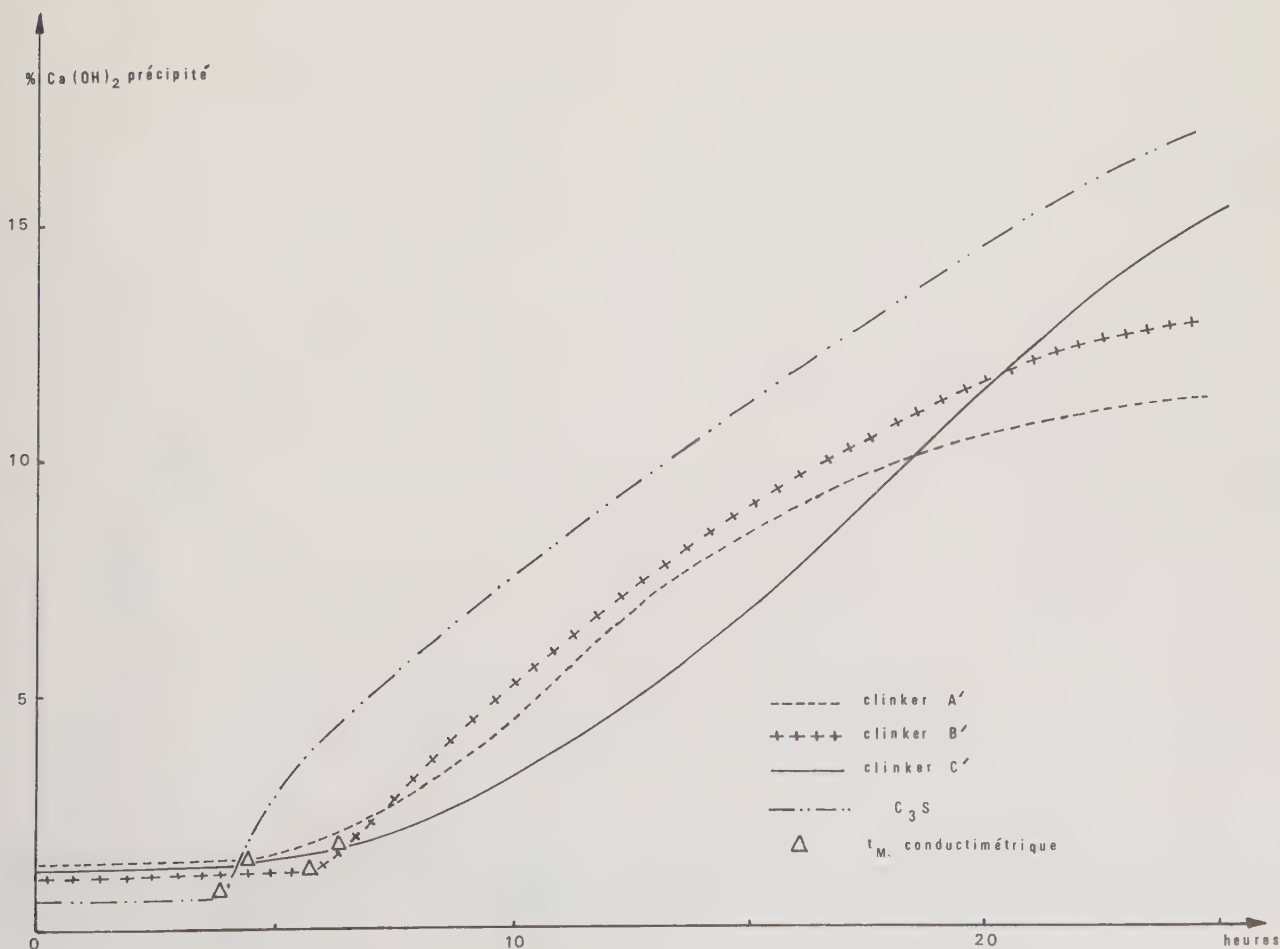
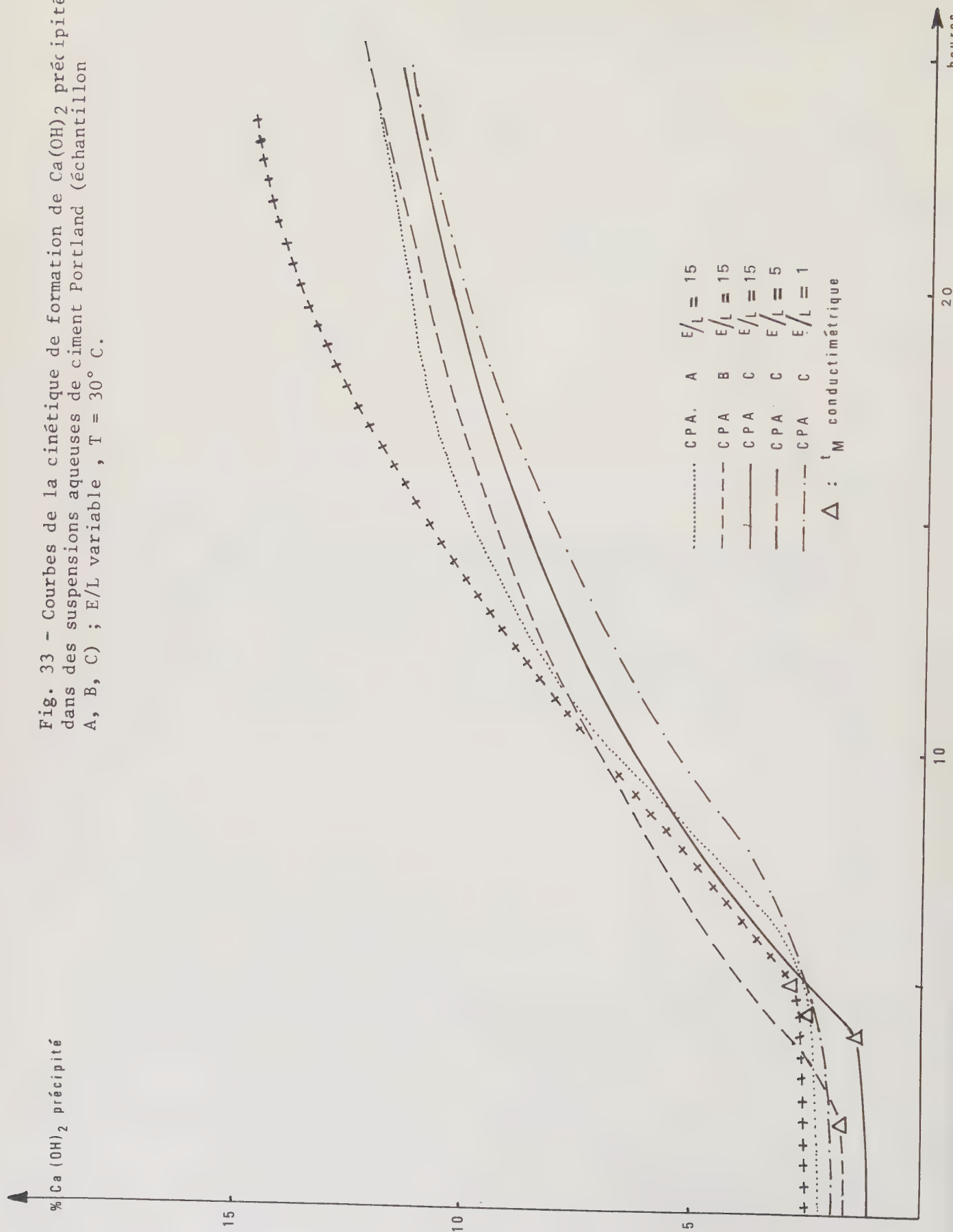


Fig. 32 - Courbes de la cinétique de formation du $Ca(OH)_2$ précipité dans des suspensions aqueuses de Clinker Portland (échantillon A', B', C') et pour comparaison, de C_3S ; $E/L = 15$, $T = 30^\circ C$.



Age	Teneur dans la phase solide après calcination de		Ca(OH) ₂ d'hydrolyse global en CaO		Eau chimiquement liée de C-S-H		d _H (degré d'hydratation).	Phase C-S-	
	C ₃ S résiduel	Ca(OH) ₂ précipité (en CaO).	%	α	%	α		x = C/S	y =
1h00							0		
1h50			0,30	0,000	~0		-		
2h40		0	0,76	0,025	~0,27	0,027	0		
3h15		0	1,44	0,048	~0,37	0,038	-		
3h38		0	1,69	0,56	~0,53	0,054	~0		
3h53	92,3	0,41	1,55	0,52	0,43	0,044	0,016	~0	3,
4h08		0,86	1,90	0,063	0,67	0,063	-	-	-
4h44	92,0	2,15	3,08	0,103	0,79	0,081	0,034	~0	3,
5h03	-	2,61	3,52	0,118	1,31	0,134	-	-	-
6h46	84,2	4,20	5,02	0,168	1,29	0,132	0,118	1,81	1,
8h35	72,7	5,68	6,40	0,214	1,57	0,160	0,225	1,77	1,
13h00	61,9	9,15	9,70	0,309	2,80	0,285	0,341	1,76	1,
16h00	54,0	10,26	10,85	0,365	3,26	0,332	0,421	1,78	1,
19h00	47,2	12,10	12,64	0,421	4,08	0,415	0,502	1,78	1,
24h00	39,0	15,58	16,02	0,535	5,12	0,521	0,585	1,77	1,
27h00	34,6	17,41	17,95	0,598	5,91	0,601	0,642	1,74	1,
32h00	23,7	20,65	21,18	0,705	6,82	0,694	0,747	1,74	1,
48h00	5,5	27,05	27,58	0,916	8,82	0,906	0,930	1,74	1,
72h00	0	29,45	29,95	1,00	9,85	1,00	1,00	1,75	1,
5 jours	0	29,49	29,98	1,00	9,85	1,00	1,00	1,73	1,

TABLEAU XII - COMPOSITION MINERALOGIQUE ; EVOLUTION DE LA TENEUR EN Ca(OH)₂ D'HYDROLYSE GLOBAL, DE L'EAU COMBINEE ET DU DEGRE D'HYDRATATION ; AINSI QUE COMPOSITION PHASE C-S-H ; (SYSTEME : C₃S (M150) ; E/L = 15 ; T = 30°C)

E/L (5 et 15) et la température (25 et 30°C). La figure N° 34 montre que, seule, la vitesse d'agitation a une certaine incidence sur d_H . Plus elle est grande, plus d_H croît vite. Elle montre aussi que la différence entre les deux échantillons de C_3S tient à leur "état de fraîcheur" puisque celui qui est éventé s'insère après calcination dans le faisceau de résultats de celui qui est encore "frais" et vice-versa.

II.45 EVOLUTION DE LA PHASE C-S-H

II.451 Détermination et variation de la composition chimique

La formule des hydrosilicates calciques pouvant s'écrire $C_x S H_y$, il s'agit donc de déterminer les rapports molaires $x = C/S$ et $y = H/S$.

La détermination est réalisable dès lors que l'on connaît d'une part la composition minéralogique de la matrice solide et d'autre part les compositions chimiques du système initial et de la phase aqueuse. Nous avons déjà signalé que les échantillons de C_3S ne sont jamais minéralogiquement purs. Le tableau N° XIII ci-après donne la composition de trois d'entre eux.

PHASES	M 150	M 44	MXLI
C_3S pur	91,5	92,9 ₅	85,3
$C_2S\beta$	5,8 ₅	4,4 ₅	9,3
CaO	2,0	-	-
$Ca(OH)_2$	0,2 ₅	-	-
$CaCO_3$	0,4 ₅	2,6	5,4
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

TABLEAU XIII - COMPOSITION MINERALOGIQUE DES TROIS ECHANTILLONS DE C_3S ANHYDRE ETUDIES.

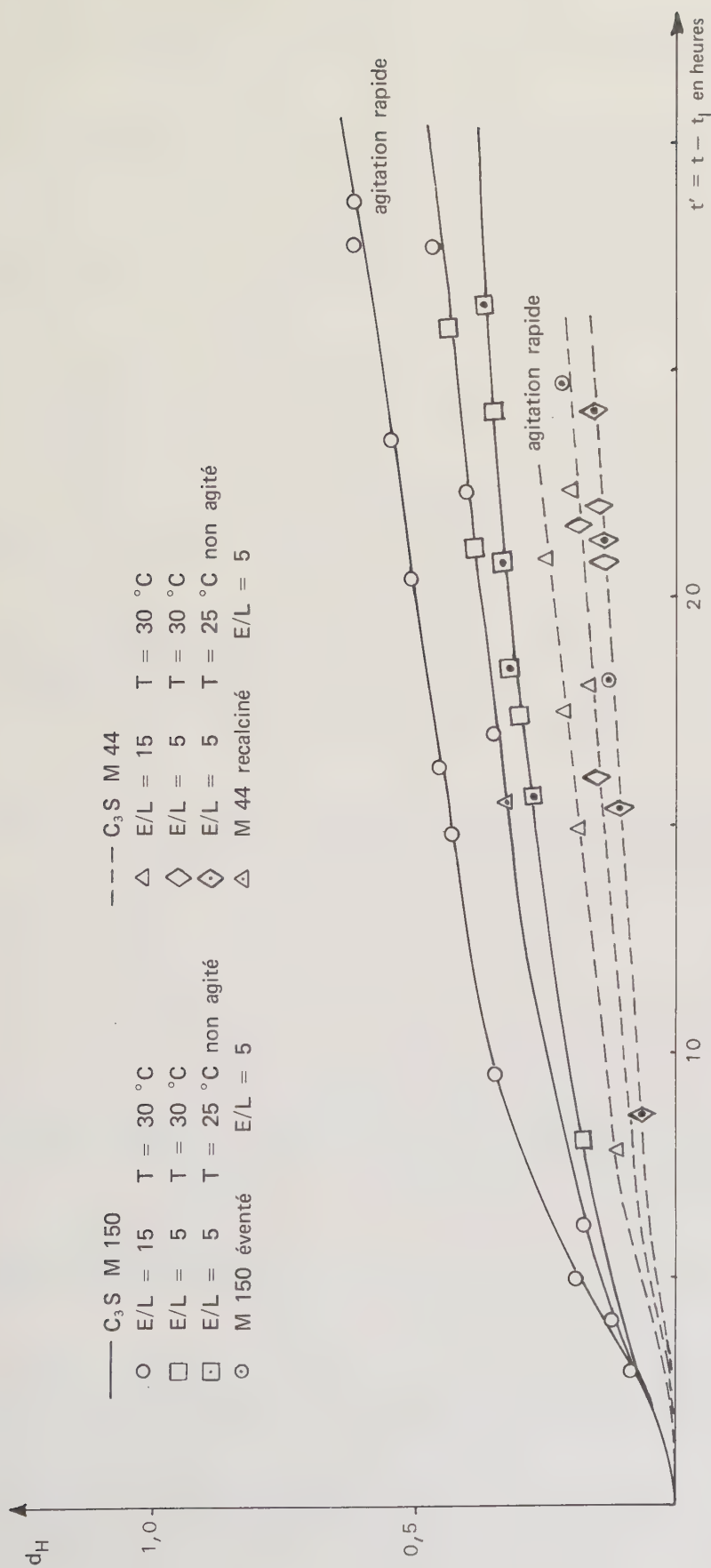


Fig. 34 - Courbes de variation du degré d'hydratation (d_H) pour divers systèmes C₃S + eau.

Il convient donc d'en tenir compte dans nos calculs.

Nous indiquons ci-dessous les relations que nous avons utilisées pour calculer x et y.

$$x = 3 - \frac{KT - (n+p)}{md_H}$$

$$y = \frac{KU}{md_H}$$

- K est un terme correctif qui fait intervenir la perte au feu du C_3S initial et la teneur en CaO passé en solution.
- T est le nombre de moles du CaO global dans le résidu de calcination du produit hydraté.
- (n + p) est le nombre de moles de CaO libre et de $CaCO_3$ initialement présents dans le C_3S anhydre.
- m est le nombre de moles du C_3S pur dans l'échantillon initial.
- U est le nombre de moles d'eau chimiquement liée, rapporté au résidu calciné.

Les résultats sont présentés dans le tableau N° XII et seront discutés au § II.453.2 et au sous-chapitre II.5.

II.452 Variation de la morphologie et de la cristallinité

Au § II.441.3, nous avons mentionné la difficulté de reconnaître les particules de la phase C-S-H. Cependant il a été possible de constater qu'en sus de l'accroissement de leur nombre avec le temps d'hydratation, il y a une tendance à l'enroulement de leurs lamelles.

L'organisation structurale, tout comme la morphologie ne se précise pas avec le temps. Les diffractions d'électrons et de rayons X ne révèlent aucune amélioration de la cristallinité.

Toutefois, pour les suspensions les plus fortement agitées (250 à 300 tours/mm) il apparaît une nouvelle phase décelable d'autant plus tôt que l'agitation est plus forte et que d_H est plus avancé. La $\mu.A.T.D.$ paraît bien adaptée à sa mise en évidence comme on l'a vu en II.441.2. Il est indiscutable que la formation d'afwillite est liée à l'agitation ou à la "trituration". Kantro et Collab. /140/, Collepari /141/ l'ont observée pour des suspensions de C_3S "triturerées" dans un microbroyeur à billes.

Pour des suspensions au repos ou moyennement agitées, nous n'avons pas constaté sa formation.

II.453 Considérations sur la variation de nature de la phase C-S-H.

Nous avons fait, aux § I.121 et II.412, état du problème complexe de la nature de cette phase. Il n'est donc pas étonnant que les travaux de divers auteurs présentent des divergences considérables. Celles-ci ont de nombreuses causes :

- matériel d'étude mal défini,
- variation avec les facteurs d'essais : âge, température, dilution, agitation, etc...,
- variations locales des concentrations (existence de gradients principalement dans les pâtes),
- méthodes d'analyses différentes. Le dosage de la phase CH par la méthode chimique Franke modifiée donne une teneur par excès d'où un C/S plus faible*. Celui de l'eau combinée dosée par le séchage "D" donne un H/S légèrement moins élevé que celui donné par notre méthode (§ II.43).

II.453.1 Discussion sur les variations du rapport molaire C/S

Un grand nombre de chercheurs dont Copeland, Kantro et Brunauer /142b, 143/, Locher /136/, Sudo Mohri /144/, Kondo et Daimon /145/, Collepardi et coll. /146/ etc..., s'accordent à dire que C/S a au tout début de l'hydratation une valeur voisine de 3, puis décroît rapidement pour tendre vers 1,5. Par contre, pour Kawada et Nemoto /147/, C/S croît de 1,5 à 1 heure jusqu'à 2,5 vers 6 heures, puis tend à descendre jusqu'à 1,5.

Nos résultats, Tableau XII, n'indiquent pas ces variations de C/S. Dans quelques cas, C/S, avoisine 1,5 mais cela ne s'est produit que pour les échantillons riches en afwillite (C_3S_2H). Pratiquement, dès t_M C/S a la valeur moyenne 1,77 et la conserve jusqu'à la fin, toutefois avec une légère décroissance vers 1,74 (peut être en raison d'un peu d'afwillite non décelable).

* (Voir § II.411).

La valeur finale généralement admise pour C/S est de $1,5 \pm 0,1$. L'écart avec notre valeur de 1,77 (plus probable que 1,74) résulte du choix de la méthode utilisée pour le dosage de CH comme nous venons de l'indiquer ci-dessus. Signalons que Terrier et Moreau /148/ procédant par microanalyse à la sonde de Castaing ont trouvé pour la zone hydratée de grains de C_3S des valeurs comprises entre 1,35 et 2,00 avec une moyenne autour de 1,65. Locher /136/, Courtault et Longuet /84b/ procédant par A.T.G. ont également trouvé des valeurs de l'ordre de 1,6 à 1,8. Or, à partir de considérations théoriques, Brunauer et Kanro et Weise /142/ ont estimé que les lamelles de gel tobermoritique à 3 feuillets possèdent un C/S égal à 1,73. Toutes ces raisons, nous permettent de croire que la phase C-S-H a effectivement un rapport C/S de l'ordre de 1,77 et que la méthode d'analyse minéralogique telle que nous la pratiquons est correcte.

II.453.2 Discussion sur les variations du rapport molaire H/S

Pour Kondo et Daimon /145/, H/S commence par décroître, croît à nouveau en passant par un maximum supérieur à 3 vers 8 heures d'âge, puis décroît ensuite lentement jusqu'à 1,7.

Pour Copeland et Kanro /143/, Collepardi /146/, Stein et Coll. /119/, etc... H/S aurait d'abord une valeur quasiment nulle, passerait par un maximum (dont la valeur est très variable suivant les auteurs, de 1 à 3) puis, soit resterait stationnaire d'après Kawada et Nemoto /147/, soit décroîtrait jusqu'à une valeur comprise entre 0,7 et 2,5.

D'après les résultats du tableau XII, nos échantillons hydratés ont d'abord un H/S élevé qui chute rapidement à une valeur sensiblement stationnaire, à la dispersion près des résultats, de l'ordre de 1,25.

Locher /136/ ainsi que Copeland et Kanro /143/ ont trouvé une relation entre $x = C/S$ et $y = H/S$, respectivement $x - y = 0,34$ et $x - y = 0,5 - \epsilon$. Nous trouvons effectivement un écart de cet ordre :

$$1,77 - 1,25 = 0,52.$$

II.453.3 Remarques diverses

Il ressort des discussions ci-dessus qu'il est difficile de dégager des conclusions nettes quant à la nature et à composition de la phase C-S-H.

Il paraît certain que cette phase ne peut être représentée par une formule à rapports stoechiométriques bien définis de ses oxydes. Cependant, il nous semble qu'après le dépassement de la limite de sursaturation en Ca(OH)_2 , le C-S-H a une composition chimique qui varie peu, soit $\text{C}_{1,77} \text{S} \text{H}_{1,25}$. Signalons que Courtault et Longuet /84/ ont trouvé pour un C_3S hydraté en pâte, à 5°C , pendant plus d'une quinzaine d'heures un composé ayant pour formule $\text{C}_{1,78} \text{S} \text{H}_{1,21}$.

II.46 EVOLUTION DE LA CHALEUR D'HYDRATATION

II.461 Résultats expérimentaux

Notre étude est assez limitée puisque nous n'avons disposé d'un microcalorimètre (voir § I.25) qu'en fin de nos travaux. Précisons que nous nous sommes un peu éloigné de notre modèle expérimental puisque le montage dans son état actuel ne permet pas l'agitation de la suspension. Par ailleurs, pour éviter le volant thermique présenté par une trop grande capacité en eau, nous avons limité E/L à ≤ 5 .

Le tableau N° XIV récapitule quelques uns des résultats obtenus avec du C_3S et avec du C.P.A. La figure N° 35 illustre l'allure générale des courbes du flux thermique (ou vitesse de dégagement de chaleur) en fonction du temps. Il est facile de déduire du tableau les constatations suivantes :

- le rapport E/L n'intervient pratiquement pas. Par suite de l'absence d'agitation, la matière en suspension se dépose et les gradients de concentration ainsi que de température (instantanés puisque l'essai est isotherme) ont lieu à peu près comme dans une pâte,

- la chaleur de réaction cumulée Q, varie de façon très importante avec l'état de fraîcheur du C_3S , bien que l'allure de la courbe soit pratiquement inchangée.

II.462 Discussion

La méthode calorimétrique isotherme a fait l'objet ces dernières années de nombreux travaux /38, 84, 108, 119, 145, 119/. Son intérêt provient de ce qu'elle permet un suivi continu par enregistrement du flux thermique et de son intégrale (ou chaleur cumulée). Un certain nombre d'auteurs ont cru voir, dans cette matérialisation de l'évolution de

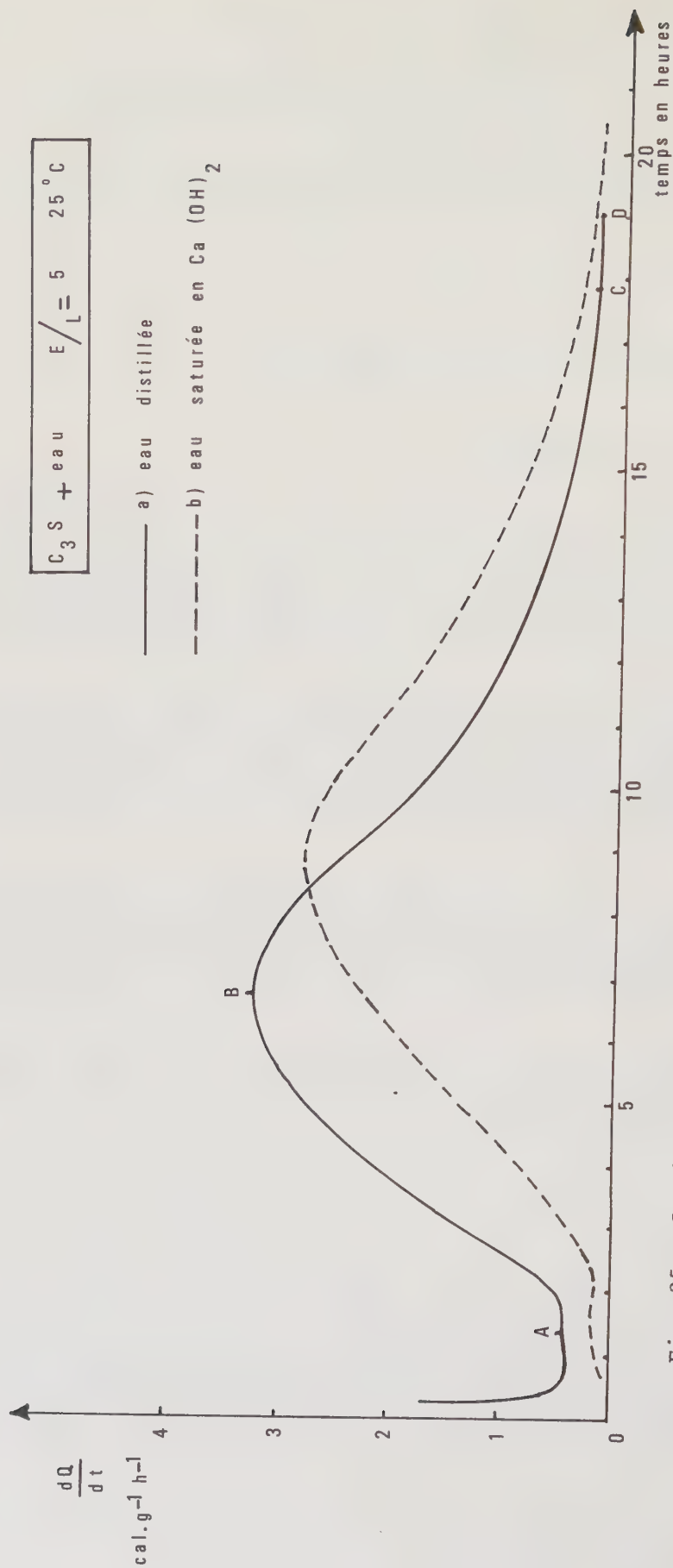


Fig. 35 - Courbes des flux de chaleur dégagée en fonction du temps pour des suspensions de C_3S , soit dans l'eau distillée soit dans l'eau saturée de $Ca(OH)_2$; A, B, C sont des points caractéristiques ; D est le point marquant la fin de la manipulation.

Ech. ⁿ	E/L	Eau	POINTS CARACTERISTIQUES									
			A	B			C		D			
				t _A	t _B	($\frac{dQ}{dt}$) _B	Q _B	t _C	Q _C	t _D	Q _D	d _H
C ₃ S M ₄₄	0,65	distillée	1h40	7h25	1,55	8,6	17h	14,3	17h	14,3	0,17	
" "	5	"	1h44	7h30	1,36	7,1	22h30	17,8	23h30	18,4	0,21	
" M ₁₅₀	5	"	2h00	7h40	3,39	12,05	20h	29,5	20h	29,5	-	
" M ₄₄	5	"	1h55	6h28	3,29	10,1	17h51	24,3	18h25	24,8	0,33	
recalciné												
" "	5	saturée en chaux.	2h12	8h23	2,80	9,7	22h25	24,3	22h25	24,3	0,34	
CPA C	0,5	distillée	0h55	9h10	2,42		11h50					

TABLEAU XIV - RESULTATS DES ESSAIS MICROCALORIMETRIQUES (T = 25°C).

- Les points caractéristiques sont ceux donnés par la figure N° 35, courbe a. A est le point de départ du "massif" ; B est le sommet ; C est le terminal du "massif", D est le point d'arrêt de la manipulation.

- $\frac{dQ}{dt}$ exprime le flux ou vitesse de dégagement de chaleur, (en Cal. g⁻¹ h⁻¹).

- Q exprime la chaleur cumulée, (en cal. g⁻¹).

- d_H est le degré d'hydratation, déterminé par μ .A.T.D. sur la phase solide du produit ayant été soumis à l'essai calorimétrique.

l'hydratation, la possibilité de chiffrer l'avancement de la réaction. Kondo et Daimon /145/, Courtault et Longuet /84b/ ont infirmé cette possibilité. Nous-mêmes, par l'estimation de d_H sur 3 coupures situées au voisinage du point B, entre B et C, et au point D, n'avons pas trouvé de relation de proportionnalité entre α_O et d_H , α_O étant le rapport entre la chaleur dégagée au point considéré et la chaleur totale. Précisons qu'en D, d_H n'est que de l'ordre de 0,20 à 0,30.

Outre le premier flux de chaleur qui apparaît dès le contact avec l'eau (dû à l'extinction de CaO et à la chaleur de début de dissolution) et le massif (dû vraisemblablement à l'accélération de l'hydratation de C_3S), un troisième pic a été observé par Longuet /150/. Il se présente également sur nos thermogrammes (point A) mais avec une intensité moindre, notre montage n'étant pas encore adapté pour les mesures qui suivent immédiatement l'introduction des réactifs. Les recoupements avec des mesures conductimétriques effectuées dans les mêmes conditions, $E/L = 5$, $T = 25^\circ C$, sans agitation, nous permettent d'expliquer la légère décroissance après A par la précipitation de $Ca(OH)_2$, précipitation qui est endothermique.

L'hydratation, non pas en eau pure, mais en eau saturée en chaux, présente un important déplacement du maximum du flux thermique ; t_B passe de 6h28 à 8h23, mais d_H reste sensiblement du même ordre pour D et les points A sont pratiquement inchangés. Il semblerait, contrairement aux constatations d'autres auteurs, que la chaux ne retarde pas l'hydratation, mais modifie le profil de distribution des flux thermiques.

Enfin, il faut remarquer que l'essentiel de la quantité de chaleur dégagée pour un C.P.A. provient du "massif", donc de l'hydratation de la phase alitique. Dans certain cas, un pic relativement aigu se présente dans le domaine de température du massif. Il est attribué à l'hydratation secondaire du C_3A , celui-ci ayant été protégé jusqu'à la manifestation du pic par une couche d'ettringite formée par l'hydratation primaire du C_3A en présence de gypse.

II.47 CONCLUSIONS DE L'ETUDE COMPLEXE

Il ressort de cette étude que les processus chimiques et physico-chimiques des systèmes pourtant relativement simplifiés comme $C_3S + \text{eau}$ restent mal explicités dans leurs aspects à la portée de nos moyens d'investigation.

Cependant la connaissance des systèmes à chaque moment de leur évolution est du domaine des possibilités moyennant la conjonction de plusieurs méthodes. Nous soulignons, pour la détermination de la composition minéralogique de la phase solide et pour celle du degré d'hydratation, tout l'intérêt des méthodes d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle que nous avons mises au point pour ces problèmes de composition.

La connaissance de la phase C-S-H reste un problème ardu. Nous l'avons abordée, mais les résultats relatifs à l'évolution de celle-ci ne sont pas nets. Nous pensons, contrairement à d'autres chercheurs, que la composition chimique évolue peu et qu'en présence d'une solution sursaturée en chaux, s'établit autour de $C_{1,77} S H_{1,25}$.

La micro-calorimétrie isotherme est une technique de choix pour l'étude de l'hydratation mais il convient de ne pas confondre avancement de la réaction d'hydratation (donc de d_H) et dégagement de la chaleur de réaction.

Enfin, les nombreux rapprochements que nous avons faits entre les résultats obtenus pour C S dans les conditions que nous nous sommes fixé et ceux obtenus pour ³du ciment C.P.A. nous permettent de considérer notre modèle expérimental comme valable pour toute étude cinétique de l'hydratation (en l'absence des phénomènes propre aux transferts de matière).

II.5 ETUDE DU MECANISME D'HYDRATATION PAR LA CINETIQUE HETEROGENE

Nous avons déjà signalé que l'idée directrice de notre travail était d'atteindre l'acte chimique intime par le biais de l'étude cinétique.

Dans les paragraphes précédents nous nous sommes attaché à la description des faits expérimentaux qui se manifestent lors de l'hydratation. Il nous faut maintenant engager une certaine "procédure", qui en l'absence de règles générales, permet d'établir, d'abord un schéma réactionnel, puis une image mathématique traduisant, l'un et l'autre, le déroulement des processus.

Les difficultés considérables auxquelles on se heurte en cinétique hétérogène pour la conduite et l'interprétation des mesures font que l'on a intérêt à simplifier au maximum le système étudié. Ce que nous faisons en ne traitant que l'hydratation du seul C_3S et en choisissant, comme nous l'avons vu, des modalités expérimentales qui nous affranchissent de phénomènes diffusionnels.

II.51 DESCRIPTION FORMELLE RECAPITULATIVE DES ASPECTS EVOLUTIFS

Chacun des aspects précédemment examinés reflète mal et surtout incomplètement la phénoménologie de l'hydratation. Cependant, en les confrontant et en s'attachant à faire correspondre les signes extérieurs d'un même phénomène il est possible de se donner une représentation satisfaisante de l'action de l'eau.

La figure N° 36 est une synthèse graphique illustrant la confrontation des courbes données par les indicateurs : conductimétrique, calorimétrique, teneur en chaux d'hydrolyse et teneur en C_3S résiduel (préférée à d_H pour une plus grande clarté du graphique). On y distingue quatre stades :

- de 0 à t_a : stade de la réaction immédiate avec l'eau ; réaction en fait complexe puisqu'il se produit à la fois l'extinction et la dissolution du CaO libre initial, l'adsorption, le mouillage et éventuellement un début d'attaque superficielle du C_3S ,
- de t_a à $t_{a'}$: stade d'inertie chimique,
- de $t_{a'}$ à t_M : stade de l'attaque du C_3S ,
- de t_M à la fin de la manipulation : stade de la précipitation des hydrates.

II.52 SCHEMA REACTIONNEL

Il concerne la "suite" des réactions constituant le phénomène global. Cette suite correspond évidemment à la séquence des stades cinétiques que nous venons de décrire et dont il nous faut maintenant préciser le contenu de chacun d'entre eux.

II.521 Travaux antérieurs

S'appuyant sur l'allure des courbes microcalorimétriques obtenues pour des pâtes de C_3S ou de C.P.A., Kondo et Daimon /145/, ont fait l'analogie avec l'allure de la cinétique des transformations observées en chimie des solides, notamment pour la décomposition thermique de ceux-ci. Ils ont été amenés ainsi à considérer une période de latence, une période d'accélération et une période de ralentissement. Pour tenir compte du caractère particulier de l'hydratation tel qu'il apparaît d'après les manifestations du flux thermique, ils ont fait précéder la période de latence d'une période de réaction immédiate correspondant au premier et important pic de vitesse de dégagement de chaleur et ils ont ajouté, après la période de ralentissement, une période dite stationnaire pendant laquelle la vitesse de dégagement de chaleur reste constante.

Ils ont poussé plus loin l'analyse en tentant de donner à chacune des portions caractéristiques de la courbe sigmoïdale de chaleur dégagée, une expression mathématique. Tenoutasse et De Donder /108/ ont suivi la même voie, mais en s'inspirant des travaux de Delmon /151/ sur

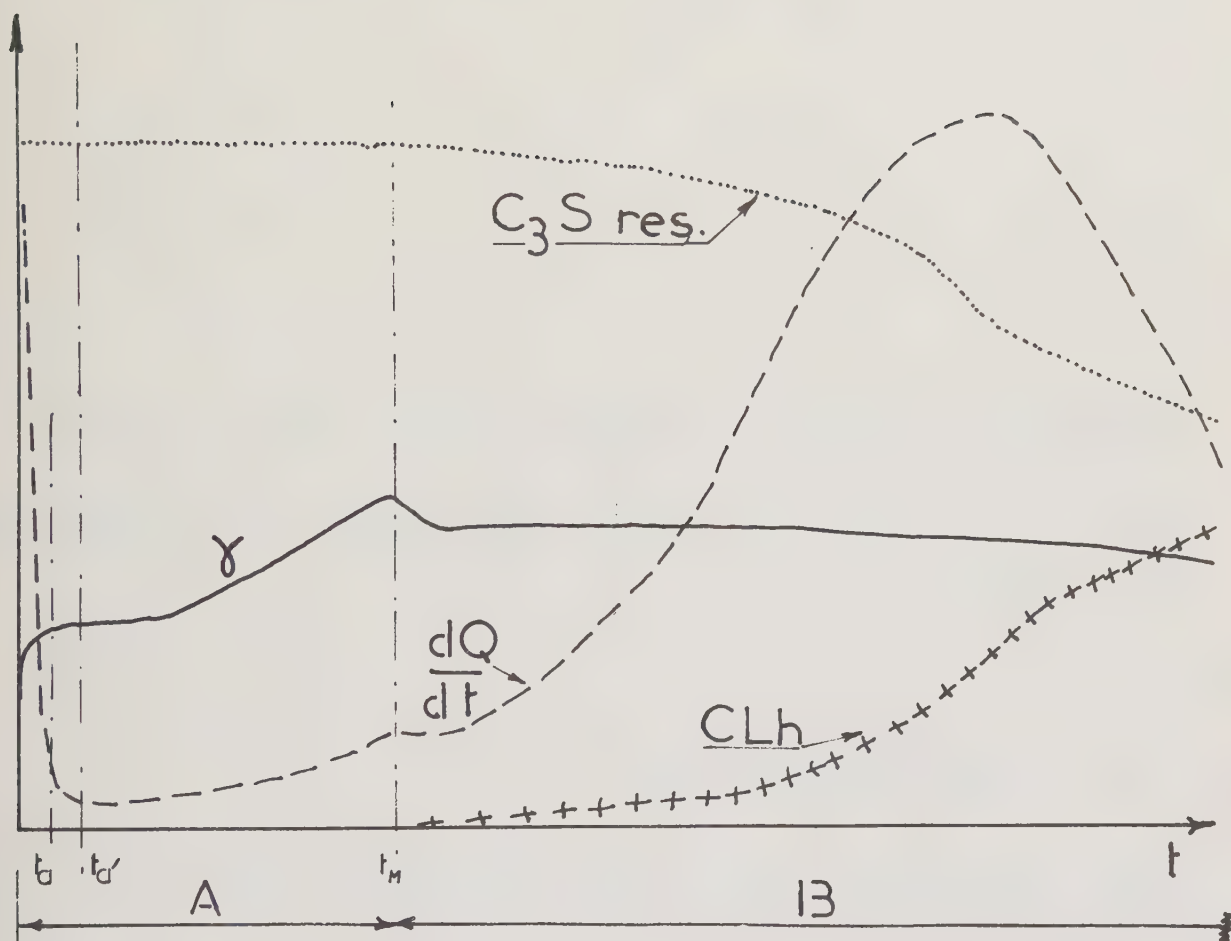


Fig. 36 - Schéma montrant les principaux aspects évolutifs de l'hydratation du système C_3S + eau.

A = période d'initiation

B = période de développement

CLh = chaux libre d'hydrolyse

dQ/dt = flux thermique

la cinétique hétérogène appliquée aux métaux. Ils ont déduit de la forme de la courbe de chaleur que les vitesses de réaction pendant les périodes de latence et d'accélération sont gouvernées par la germination des produits d'hydratation à la surface des grains anhydres suivant une loi puissance. Or, comme nous l'avons vu en II.462., la courbe de chaleur exprime un avancement de la réaction qui ne se confond pas avec l'évolution de l'hydratation.

La période de latence est considérée par la plupart des auteurs, à la suite de l'idée émise par Stein et Coll. /119/, comme due à un arrêt de l'attaque chimique. Lors du premier contact avec l'eau il se formerait autour de chaque grain de C_3S une pellicule de produit hydraté métastable. La pellicule est imperméable et par suite empêcherait la pénétration de l'eau, jusqu'au moment où le produit instable se convertit en C-S-H stable.

La période d'accélération serait consécutive à cette conversion, le nouvel hydrate donnant une pellicule plus poreuse que la précédente. Le redémarrage de l'hydratation s'accélérerait par auto-catalyse.

La période de ralentissement résulterait de l'épaississement de la couche des produits hydratés, laquelle contraindrait l'eau et les ions à ne passer que par diffusion.

II.522 Schéma réactionnel proposé

Nous proposons un schéma réactionnel un peu différent du précédent parce-que mieux adapté à l'étude du mécanisme de l'hydratation. Nous ne considérons en effet que deux périodes :

- période de l'initiation de l'attaque délimitée par les temps t_0 et t_M
- période du développement de l'attaque pour les temps au-delà de t_M .

On voit que :

- d'une part, nous avons intégré dans la première période les stades de réaction immédiate et d'inertie chimique. Nous estimons en effet que le premier stade est pratiquement étranger à la réaction de C_3S avec l'eau et que le second n'a d'inertie chimique que l'apparence, ainsi que l'a montré l'étude électrochimique.

- d'autre part, nous avons supprimé la période de ralentissement puisque dans notre modèle expérimental les processus diffusionnels

sont pratiquement absents. De toute façon, ceux-ci n'interviennent que sur la vitesse d'avancement de la réaction et non sur le mécanisme de celle-ci.

0

0

0

II.53 PERIODE DE L'INITIATION DE L'HYDRATATION

Tout au début, il y a simultanément une très rapide montée de la conductivité et un dégagement important de chaleur qui s'expliquent par le contact de l'eau et de réactifs comme CaO (voir § II.51). Cette sous-période très courte ne dure que quelques minutes. Elle est suivie, en mesures électrochimiques, par un palier dont la valeur en γ ou pH est fixée par la teneur en chaux libre initiale et dont la durée (t_a , - t_a) dépend de la nature de l'échantillon et des paramètres expérimentaux (notamment présence et teneur d'additions électrolytiques ou non dans la phase aqueuse). Ce palier s'observe également sur les courbes calorimétriques. Ensuite, se manifeste tant en mesures électrochimiques que calorimétriques le domaine d'accélération de l'attaque.

0

0

0

Au début de l'exploitation de nos résultats nous avons pensé que le point $t_b\gamma_b$, intersection des tangentes (voir figure N° 19), avait une réalité physique, qu'il marquait la fin de la période d'induction. Il aurait dû en effet correspondre à la levée de l'effet de barrière (constituée par la pellicule imperméable autour des grains) dont nous avons parlé au § II.521. C'est pourquoi dans les tableaux n° V, VI, VII et X nous avons donné les valeurs des écarts ($t_M - t_b$). Or celles-ci se sont avérées n'avoir aucune relation avec la variation des facteurs d'essais (§ II.345.1), d'où l'abandon de l'intérêt porté à ce point.

0

0

0

Deux voies d'étude sont possibles suivant que l'on considère la période d'initiation sous l'angle de la transformation du C_3S ou sous l'angle de la formation des produits de la réaction. La première voie va faire l'objet de ce qui suit. La seconde ne sera traitée qu'au paragraphe II.54.

0

0

0

Il nous faut préciser le concept de degré d'avancement de la réaction. Il se définit comme étant une progression de la transformation du matériel initial et s'exprime quantitativement par α ou degré d'avancement, qui est le rapport de la quantité de matière transformée à la quantité de matière initiale. Dans notre cas, α correspond au degré d'hydratation d_H tel que nous le déterminons par la transformation du C_3S anhydre à l'aide de la $\mu.A.T.D.$ (§ II.413). Cependant, chaque fois qu'il s'agira de l'évolution de l'un des aspects de l'hydratation nous utiliserons α en lui accolant un indice (Q pour chaleur, γ pour conductimétrie etc...) de préférence à d_H .

II.531 Recherche d'un modèle mathématique de l'attaque du C_3S à partir de l'évolution électrochimique.

II.531.1 Généralités relatives aux équations cinétiques

La plupart des réactions à l'état solide peuvent être représentées par des équations du type : $F(\alpha) = kt$. La forme de la fonction $F(\alpha)$, dépendant du mécanisme, peut nous renseigner sur celui-ci. Elle est généralement établie à partir de la loi de variation de l'épaisseur de la zone transformée.

Considérons que tous nos grains de C_3S soient sphériques (ce qui est assez près de la réalité puisque leur forme est généralement polyédrique et ramassée). Si nous appelons r_0 le rayon initial du grain et y la profondeur d'hydratation, α se calcule par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{r_0^3 - (r_0 - y)^3}{r^3} \quad (1)$$

formule de laquelle nous pouvons expliciter la grandeur $\xi = 1 - \sqrt[3]{1-\alpha}$.
 ξ représente l'épaisseur relative $\frac{y}{r_0}$ de la zone transformée.

D'après Sharp et Coll. /152/ et Kondo et Ueda /106/, la fonction $F(\alpha)$ se ramène dans la plupart des cas à une expression du type :

$$\xi^n = kt \quad (2)$$

avec $n = 1$ lorsqu'il s'agit d'une réaction contrôlée par le déplacement de l'interface à vitesse constante et $n = 2$ lorsqu'il s'agit d'une réaction contrôlée par les processus de diffusion.

En fait l'exposant "n" peut prendre d'autres valeurs ; s'il est plus petit que 1, il indique une réaction autocatalytique c'est-à-dire accélérée par les produits formés ; s'il est plus grand que 1, il fait intervenir des phénomènes de diffusion complexes notamment à travers des couches de nature différente. Par ailleurs, nous devons préciser que l'expression (2) est une forme simplifiée. Dans le cas de la réaction contrôlée par la diffusion, elle doit s'écrire $\xi^2 - \frac{2}{3} \xi^3 = kt$ (relation de Ginstling et Brounshtein valable lorsque les produits avant et après transformation ont une même masse spécifique) ; ce n'est que pour t petit, qu'elle traduit la loi parabolique $\xi^2 = kt$.

Pour les réactions dont la cinétique est contrôlée par les processus interfaciaux, des relations plus précises que $\xi^{n1} = kt$ ont été établies pour tenir compte du nombre de germes potentiels, de la vitesse de ceux qui se forment et enfin de la vitesse de leur croissance libre ou freinée. Nous les ferons intervenir dans ce qui suit.

0

0

0

L'expression mathématique de la courbe électrochimique comprise entre t_a et t_M doit faire apparaître l'une des variables α ou ξ . Cependant, étant donné la très faible quantité de matière transformée, à t_M

le degré d'hydratation est inférieur à 0,05, nous utiliserons comme variable : $\alpha' = \frac{\gamma_i}{\gamma_M}$. Ce rapport des conductivités au temps t_i et au temps t_M correspond bien à un avancement de la réaction puisque les conductivités sont liées aux concentrations en chaux d'hydrolyse, donc liées aux quantités de matière transformée.

II.531.2 Hypothèse d'un processus d'attaque du type dissolution-précipitation.

Nous avons déjà montré, § II.351, qu'il ne pouvait y avoir de dissolution du C_3S . D'ailleurs, s'il devait y en avoir une, la courbe conductimétrique devrait répondre à la loi générale de dissolution dite de Bruner ou de Fick-Nernst qui, avec notre notation, s'écrit :

$\frac{d\gamma}{dt} = k \frac{\gamma_M - \gamma}{\gamma_M}$, soit après intégration : $\ln (\gamma_M - \gamma) = -kt$. Or nous avons vérifié que cette loi ne s'appliquait à aucun de nos systèmes.

II.531.3 Hypothèse d'une attaque par érosion superficielle.

Du fait de l'agitation, il s'exercerait dans le système une attrition mutuelle des grains telle que les hydrates seraient éliminés au fur et à mesure de leur apparition. La vitesse de réaction serait alors essentiellement liée à l'étendue de la surface développée des grains, donc proportionnelle à la quantité de matière élevée à la puissance $2/3$, (la surface S est "dimensionnellement" proportionnelle à $V^{2/3}$, V étant le volume). Nous devrions alors avoir une courbe s'exprimant

par l'équation : $\frac{d\alpha'}{dt} = k (1 - \alpha')^{2/3}$. Son intégrale donne :

$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha'} = k't$ ou encore $\xi = k't$; donc, la vitesse de réaction serait gouvernée par l'avancement de l'interface à vitesse constante.

Kantro et coll./140/ ainsi que Collepari et Coll./141/ qui, comme nous, ont opéré sur des suspensions à la différence près que l'agitation a été remplacée par une trituration dans un microbroyeur à billes, ont trouvé que l'hydratation répondait à cette loi. Or, nous ne trouvons pas cette concordance, mais cela s'explique parce que nous avons appliqué la loi au tout début de l'attaque alors que les auteurs cités l'ont appliquée à un stade ultérieur.

II.531.4 Hypothèse d'un processus d'attaque régi par une loi de germination et/ou une loi de croissance des germes.

a) Rappel sur les processus fondamentaux de l'initiation d'une transformation hétérogène.

On considère en cinétique hétérogène que toute réaction chimique procède en deux temps :

- d'abord création de l'interface réactionnel,
- puis progression de cet interface.

La création de l'interface réactionnel résulte d'une tension chimique localisée au niveau du front de réaction qui, soit mobilise les germes potentiels ou nuclei, soit provoque la formation de germes à partir des molécules libérées par le réactif. Sa cinétique est donc déterminée par la vitesse de germination.

L'avancement de l'interface résulte de la vitesse de croissance des germes. Celle-ci peut être plus ou moins freinée par le recouvrement des zones de croissance et par l'ingestion des germes potentiels.

L'étape limitante de la cinétique d'attaque est soit la germination, soit la croissance, respectivement suivant que la formation des germes est plus lente que leur développement ou vice-versa.

En fait le principal problème à résoudre en cinétique hétérogène est celui de l'isolement des deux processus fondamentaux qui constituent l'acte chimique au niveau du front de la réaction.

Généralement, on ne connaît que l'allure globale d'une réaction chimique. Cette allure est dans la plupart des transformations illustrée par une courbe sigmoïdale, dont le départ peut être plus ou moins retardé suivant la nature des réactifs et les conditions de l'attaque. La durée de ce retard définit le temps de latence. Une expression mathématique de la courbe d'avancement a été proposée par Mehl et Johnson mais est plus connue sous le nom de loi de Mampel /153/. Elle tient compte de la présence de germes potentiels nombreux, d'une germination suivant une loi puissance, d'une croissance rapide des germes formés, de l'ingestion des nuclei. Cette expression pour l'ensemble de la courbe s'écrit :

$$- \ln (1-\alpha) = A \left| e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2} + \frac{(k_1 t)^3}{6} \right| \quad (3)$$

Lorsque la réaction est suffisamment avancée, la portion supérieure de la courbe dépend surtout du dernier terme de (3). On a donc

$$- \ln (1-\alpha) \approx A \left[\frac{k_1 t}{6} \right]^3$$

$$\text{ou } \alpha = 1 - e^{-A' t^3}$$

$$\text{ou encore } f(\alpha) = \sqrt[3]{-\ln(1-\alpha)} = kt \quad (4)$$

qui est la relation d'Avrami-Erofe'ev /154, 155/.

b) applications à l'évolution électrochimique

La courbe obtenue dans le cas de notre modèle expérimental représente non seulement un développement de l'hydratation dégagé du masquage par la diffusion mais surtout appréhendé à son tout début. Il reflète d'autant mieux ce qui se passe dans la solution que la dilution entraîne un recul du démarrage des phénomènes de cristallisation des hydrates. Ainsi l'évolution de l'hydratation à très court terme est vue dans une échelle de temps fictivement dilatée. Ce qui nous a fait espérer la possibilité de "remonter" la réaction jusqu'au stade des processus de germination.

L'examen des courbes électrochimiques, tout au moins pour leur portion comprise entre t_a et t_M , conduit aux constatations suivantes :

- leur forme est une sigmoïde, bien que très aplatie.
- il existe une période de latence, généralement courte sauf dans le cas des additions retardatrices, comme le lignosulfonate et le saccharose. Elle est pratiquement absente lorsque CaO libre initial a été extrait par éthylène-glycol.
- la soudaine montée de la conductivité à partir de t_a incite à envisager la possibilité d'une germination suivant une loi puissance.

Nous avons fait la transposition en coordonnées bilogarithmiques des courbes obtenues pour différents échantillons et pour différentes conditions opératoires. La figure N° 37 donne quelques exemples de courbes transformées et le tableau n° XV rassemble un ensemble d'équations établies à partir de ces transformées.

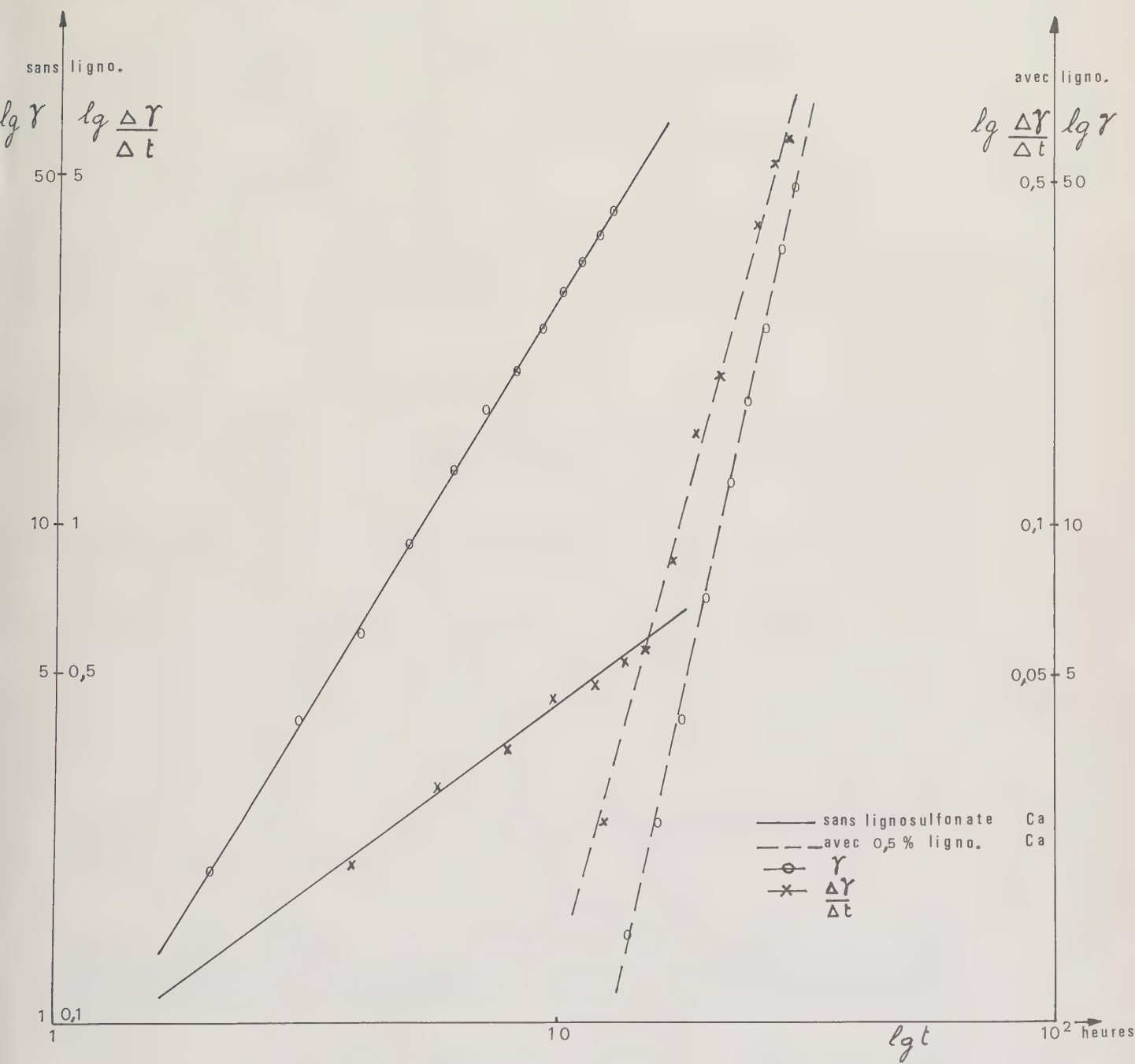


Fig. 37 - Exemples de courbes de mesures conductimétriques transformées dans un système à coordonnées bilogarithmiques.

EQUATIONS DES COURBES CONDUCTIMETRIQUES

Dilution : E/L = 15

Température : 30°C

ECHANTILLON	TRAITEMENT PARTICULIER.	EQUATIONS ETABLIES EXPERIMENTALEMENT	
C ₃ S - M.150	-	$\gamma-7,1 = 6,3 \cdot 10^{-4} t^{1,68}$	$\frac{d\gamma}{dt} = 8,1 \cdot 10^{-4} t^{+0,73}$
id.	-	$\gamma-7,5 = 8,1 \cdot 10^{-4} (t-13)^{1,65}$	
id.	+5% CaO	$\gamma-11,4 = 4,7_5 \cdot 10^{-4} (t-22)^{1,67}$	$\frac{d\gamma}{dt} = k (t-22)^{+0,78}$
id.	+2% CaSO ₄	$\gamma-8,0 = 5,0 \cdot 10^{-3} (t-8)^{1,77}$	
id.	+2% CaCl ₂	$\gamma-9,4_5 = 1,3 \cdot 10^{-3} (t-8)^{1,60}$	
id.	+ 2% lignosulfo- nate de Ca	$\gamma-7,2 = 1,6 \cdot 10^{-12} (t-835)^{4,65}$	
id.	+ 0,5% AlCl ₃	$\gamma - 6,9 = 1,4 \cdot 10^{-4} (t-8)^{2,08}$	
C ₃ S - M.44	Eventé	$\gamma-1,7 = 1,0(t-5)^{0,4}$	$\frac{d\gamma}{dt} = 0,75(t-5)^{-0,64}$
alite M 151 A ₁	-	$\gamma-3,5_5 = 1,3 \cdot 10^{-9} (t-970)^{3,4}$	$\frac{d\gamma}{dt} = k (t-250)^{+1,92}$
" id.	après extraction CaO au glycol	$\gamma-2,6 = 1,3 \cdot 10^{-9} (t-250)^{3,30}$	
" id.	après 3h calci- nation à 1350°	$\gamma-5,7 = 8,8 \cdot 10^{-9} (t-167)^{3,31}$	
" M.151 A ₄ ou alite I	-	$\gamma-2,2 = 8,4_5 \cdot 10^{-8} (t-8)^{3,14}$	

TABLEAU XV - EQUATIONS DES COURBES CONDUCTIMETRIQUES (PARTIE COMPRISE ENTRE LA FIN DE LA LATENCE D'ATTAQUE ET LE MAXIMUM DE SATURATION EN Ca(OH)₂).
 γ = Conductivité en mScm⁻¹, t = temps en minutes.

Ces résultats montrent que l'hydratation à très court-terme est gouvernée par une germination s'effectuant suivant une loi puissance, c'est-à-dire que $G = at^m$, G étant le nombre de germes formés, a et m étant des constantes.

Les équations de même forme relatives à la conductivité γ n'ont pu être établies que moyennant un changement de coordonnées ; la nouvelle origine, $t_0.\gamma_0$, étant généralement soit le point $(t_a.\gamma_a)$ qui indique la fin du stade de réaction immédiate, soit le point (t_a', γ_a') qui indique la fin de la période de latence d'attaque.

Nous les avons vérifiées en comparant l'équation obtenue par dérivation et celle, $\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} = f(t)$, établie à partir des résultats d'essais.

II.532 Etude des paramètres cinétiques des équations obtenues pour l'hydratation à très court-terme.

II.532.1 Discussion sur la signification des équations cinétiques $G = at^m$

Si les équations obtenues pour γ expriment bien une germination suivant une loi puissance, il ne faut pas conclure pour autant à l'unicité de cette loi pour l'ensemble des stades cinétiques. Autrement dit, il ne faut pas négliger l'avancement de l'interface réactionnel dans le grain.

On admet généralement que, dans le cas d'une attaque uniforme (ce qui est le cas ici puisque le solide est accessible en tous ses points au réactif, en l'occurrence l'eau), la progression de l'interface se fait à vitesse constante.

Par ailleurs, au stade initial du développement des germes, on peut considérer que les processus de leur recouvrement et que les processus d'ingestion des nuclei (dans son acception conventionnelle de germes potentiels) ne faussent pas encore la cinétique d'avancement de l'interface.

Dans ces conditions, on peut écrire après Delmon, déjà cité, que le volume v_g du germe en cours de croissance est lié au temps par la relation :

$$v_g = \Phi k_i t^p \quad (4)$$

Φ étant un facteur de forme ; k_i une constante caractéristique de la vitesse de croissance et p un exposant égal à 1,2 ou 3 suivant que le mode de croissance est mono, di ou tridimensionnel. Pour un germe hémisphérique se développant à la même vitesse dans les 3 directions de l'espace, la relation (4) devient :

$$v_g = 2/3 M k_i^3 t^3 \quad (5)$$

Pour exprimer la quantité de matière transformée au bout du temps t , il faut tenir compte du temps de latence et de la loi de germination.

Finalement, V étant le volume de matière transformée, $\frac{dG}{dt}$ la vitesse de germination, t_a , le temps de latence et θ l'instant de l'apparition du germe, on écrira que V est donné à l'instant t par la relation :

$$V_t = \int_{t_a}^t \left(\frac{dG}{dt} \right)_{\theta} v_g(t, \theta) d\theta. \quad (6)$$

La résolution de l'intégrale (6) aboutit à une relation de la forme :

$$V_t = K (t - t_a)^{p+q+1} \quad (7)$$

" q " étant l'exposant de la fonction puissance correspondant à la germination (qui devient $q-1$ dans l'expression de la vitesse de germination).

0

0

0

Dans nos résultats expérimentaux, V_t est représenté par la quantité de Ca(OH)_2 dissoute libérée par hydrolyse, donc par la conductivité γ . Les équations rassemblées dans le tableau N° XV ne sont que les équations (7) écrites sous la forme : $V_t = \text{Cte } (\gamma - \gamma_a) = a(t - t_a)^m$ (8).

Dans les équations (8) que nous avons obtenues, l'exposant "m" varie de 0,5 à 4,7. Cette plage de valeurs est difficile à expliquer, mais illustre l'incidence complexe des multiples processus qui se superposent et interfèrent, dans une certaine mesure, sur la cinétique : germination, croissance, recouvrement, ingestion, diffusion, etc... Ceux-ci interviennent à des degrés divers, sur l'allure du phénomène global. Toutefois pour la période présentement considérée, t_a , à t_M , la germination les domine et dicte sa loi de vitesse (sauf comme on le verra plus loin, dans le cas de l'échantillon M.44 pour lequel $m \approx 0,5$). Leur incidence se manifeste par une variation de pente à l'approche du point (t_M, γ_M) . Sur la figure n° 38, qui montre quelques types de courbes conductimétriques, on voit d'une part que celles-ci n'ont pas toutes la même allure et d'autre part que certaines présentent une très sensible diminution de pente avant la chute de sursaturation. Dans ce dernier cas (voir courbe $\text{C}_3\text{S M.150}$, $\text{E/L} = 15$, $\text{T} = 10^\circ\text{C}$), l'équation en fonction puissance n'est pas valable jusqu'à t_M .

Nous allons tenter, dans ce qui suit, de donner une signification et une interprétation aux valeurs de l'exposant "m", du facteur pré-puissance "a", et du temps de latence d'attaque " t_a ".

II.532.2 Variations de l'exposant "m"

On peut s'étonner que l'exposant m ait des valeurs relativement faibles alors qu'il est la somme des exposants $p + q + 1$, avec p et q nombres entiers. Rappelons que p caractérise le mode mono, bi ou tridimensionnel de la vitesse de croissance et que q caractérise la fonction puissance de germination. Le premier de ces exposants ne peut avoir pour nos systèmes étudiés que la valeur 3, le développement de l'attaque à partir d'un germe hémisphérique étant vraisemblablement à croissance tridimensionnelle. Il n'est cependant pas exclu que la croissance puisse être bidimensionnelle si l'on admet que l'hydratation puisse se faire par couches ; p prendrait alors la valeur 2. Le second exposant prend, d'après Delmon, les valeurs : -1 si la germination est instantanée, 0 si elle est à vitesse constante et ≥ 1 si elle se fait suivant une loi puissance. Rappelons encore, que dans le cas d'une loi puissance, l'exposant caractérise le nombre d'espèces chimiques qui s'agglomèrent pour former le germe.

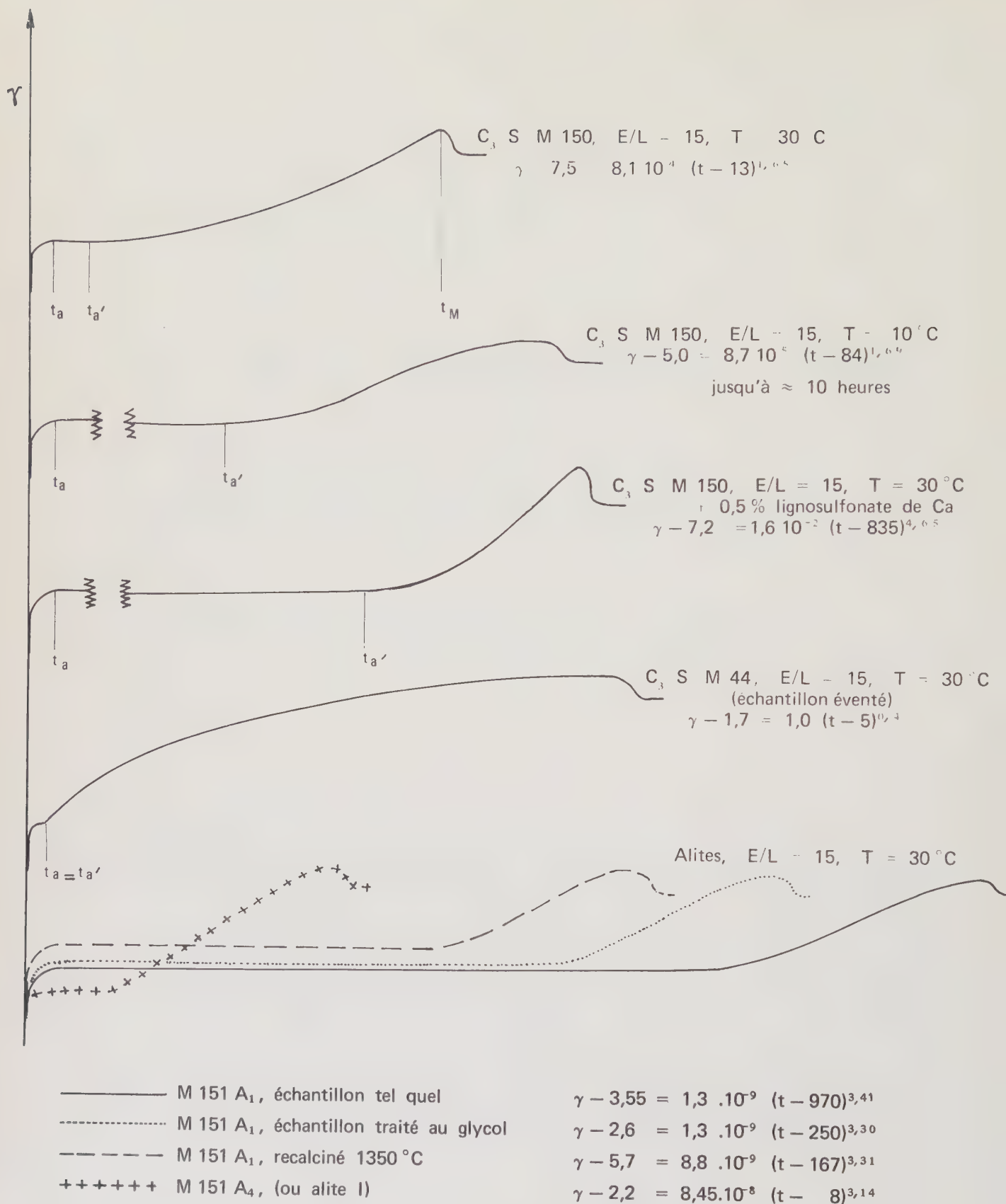


Fig. 38 - Stade de l'attaque initiale du C_3S anhydre ; exemples d'allure des courbes de mesures électrochimiques et équations correspondantes.

Pour un échantillon normal de C_3S , traité par l'eau avec $E/L = 15$ et $T = 30^\circ C$, nous avons l'équation : $\gamma - \gamma_a = a (t - t_a)^{1,65}$.

L'exposant $m = 1,65$ n'est pas un nombre entier, ce qui peut s'expliquer par le fait que notre échantillon n'a pas une granularité unique. La loi de vitesse est en effet différente suivant la taille des grains. Quand le grain est très petit, quelques germes suffisent à l'envahir. Quand il est gros, il y a ingestion des nuclei, recouvrement des zones de croissance et vraisemblablement attaque non uniformément répartie. Ainsi "m" prendrait une valeur moyenne statistique lorsque la granularité est étalée. Sa valeur non seulement n'est pas entière mais dans le cas de notre modèle expérimental, elle est faible, inférieure à 2. Dans d'autres systèmes elle peut même être en dessous de 1, voire 0,5. Cette dernière valeur est une limite et caractérise un processus de diffusion prépondérant puisque la vitesse de réaction, $\frac{dy}{dt}$, a alors l'ordre - 0,5. L'échantillon de C_3S , M.44 qui donne précisément une équation ayant $m = 0,5$ est relativement très carbonaté (2,6 % de $CaCO_3$) ; il est alors plausible que l'hydratation ne puisse se faire que par diffusion à travers la pellicule de carbonate de calcium. On peut déduire de cet exemple que la part de diffusion qui intervient dans les autres exemples abaisse "m".

Certains échantillons, par contre, donnent des valeurs de m relativement élevées ; ainsi celles des alites M.151 A_1 et M.151 A_4 (ou alite I), à $T = 30^\circ C$, atteignent 3,4. Cette différence importante* par rapport à C_3S doit résulter d'un mode de germination faisant intervenir un plus grand nombre de molécules de l'hydrate formé, d'où une plus grande rapidité, mais seulement au-delà d'une période de latence nettement de plus longue durée.

L'effet des additions est variable suivant leur nature. L'oxyde, le sulfate et le chlorure de calcium influent peu sur la valeur de "m" qui reste voisine de celle obtenue pour le modèle expérimental, soit 1,65. Par contre, le lignosulfonate qui produit un retard très important (t_a , est de l'ordre d'une vingtaine d'heures) provoque une germination quelque peu explosive, "m" atteignant 4,65.

II.532.3 Variations du facteur "a" de la fonction puissance

Le facteur pré-puissance "a" est lié à l'importance de la réaction à l'âge d'une minute. Ses valeurs, dans les équations du tableau XV, s'étalent entre 10^{-12} et 1 et sont d'autant plus faibles

* à granularité quasiment identique.

que le temps de latence est plus long. Nous ne sommes pas en mesure de les expliquer. En revanche, nous pouvons dire qu'elles peuvent caractériser l'effet de certains paramètres d'essais comme l'addition de composés électrolytiques. Ainsi CaCl_2 et CaSO_4 qui n'affectent pas "m", confèrent à "a" des valeurs supérieures de plus d'une puissance de dix par rapport aux systèmes qui ne les contiennent pas (10^{-3} au lieu de 10^{-4}). Or ces deux composés sont considérés comme accélérateurs de prise alors que les autres sont des retardateurs.

II.532.4 Variations du temps de latence d'attaque

Les temps de latence traduisent en quelque sorte la résistance à l'attaque par l'eau. En fait, ils sont déterminés par le temps nécessaire pour que les centres d'attaque puissent nucléer. Trois causes peuvent être à l'origine du retard à la nucléation (ou germination) :

- absence de sites potentiels, préalablement à la réaction,
- empoisonnement de ces sites,
- nécessité d'une trop grande énergie d'activation.

L'empoisonnement des sites est pratiquement certain en présence du lignosulfonate de calcium qui est réputé pour ses propriétés tensio-actives.

En ce qui concerne l'alite M.151 A₁, qui est une alite non encore parfaitement synthétisée (au terme de sa série de cuissons elle donne l'alite M.151 A₄ que nous avons jusqu'ici appelée alite I), nous voyons, figure N° 38, que suivant le traitement subi, le temps de latence t_a , varie très fortement. La recalcination à 1300°C et le traitement à l'éthylène-glycol pour l'extraction du CaO libre font diminuer "t_a" sans modifier sensiblement "m". En fait, il n'y a pas eu d'extraction du CaO car celui-ci était carbonaté, ce qui explique que la conductivité initiale γ_a n'ait pas été modifiée par le traitement (alors que la recalcination a accru la teneur en CaO donc γ_a). On peut penser que le glycol a "ravivé" les sites potentiels plus ou moins "empoisonnés" par effet de vieillissement.

0

0

0

On peut donc conclure des considérations ci-dessus :

- que les équations cinétiques obtenues traduisent essentiellement la germination et la croissance des centres d'attaque, leur validité étant bien entendu limitée à l'hydratation à très court-terme (temps de latence exclu),

- que la loi de germination est une fonction puissance dont l'exposant dépend de la nature du silicate calcique anhydre et éventuellement des additions, électrolytiques ou non,

- que le retard à l'attaque exprimé par le temps de latence semble varier en raison inverse du nombre de sites potentiels actifs (c'est-à-dire non "empoisonnés").

II.54 PERIODE DU DEVELOPPEMENT DES PROCESSUS D'HYDRATATION

II.541 Particularités de cette période

II.541.1 Continuité de l'attaque.

La réaction amorcée par l'attaque des grains ne peut que se poursuivre. Rien en effet, dans le modèle expérimental qui nous sert de matériel d'étude et dans le modèle mathématique qui nous a défini le mode de germination, ne s'oppose à la continuité de l'attaque, si ce n'est l'épuisement de la matière anhydre. Il est cependant certain, qu'au fur et à mesure de l'interférence successive des processus liés au développement des centres d'attaque, la cinétique se modifie.

Le fait de cette continuité n'est pas admis par tous, puisque la thèse de l'effet de barrière (voir § II.521) prévaut actuellement. Nous avons montré au paragraphe précédent que la période d'inertie chimique apparente n'est pas le fait d'une couche imperméable de produits de néo-formation mais résulte, lorsque les sites potentiels ne sont pas empoisonnés, du temps de formation des germes ou centres d'attaque.

II.541.2 Discontinuité de la cinétique d'attaque.

La continuité, toutefois, ne concerne que le mécanisme. En effet, nous avons vu que l'indicateur "conductivité" de l'avancement de l'hydratation accuse une rupture au temps t_M . Les autres indica-

teurs (d_H , $\frac{dQ}{dt}$, % chaux d'hydrolyse, etc...) marquent également une discontinuité dans l'allure cinétique de leur évolution (voir figure N° 36) précisément à l'instant t_M . Le point ($t_M \cdot \gamma_M$) qui est le point singulier des courbes électrochimiques a une signification particulière ; il caractérise le démarrage de l'hydratation accélérée.

II.541.3 Apparition et développement des phases hydratées.

La chute de conductivité après γ_M coïncide avec l'apparition de la chaux d'hydrolyse précipitée. Simultanément, la courbe d_H du degré d'hydratation se met à croître brusquement. La période ouverte par le point ($t_M \cdot \gamma_M$) est bien celle où les produits hydratés de la réaction se forment quantitativement par précipitation. Il est donc envisageable de l'étudier sous l'angle de la cristallogenèse.

II.542 Etude cinétique du point de vue poursuite de l'attaque

Il nous faut réexaminer les résultats donnés par les divers aspects évolutifs mais en ne considérant que la phase postérieure à t_M .

II.542.1 Interprétation de l'évolution électrochimique à court et à moyen terme.

Nous avons montré que jusqu'à t_M la courbe électrochimique est significative de l'évolution de l'attaque du C_3S , donc de l'hydratation à très court-terme. Il est bien entendu que la notion de durée évoquée par court-terme ne s'applique qu'à la période où la réaction proprement dite commence, en l'occurrence à t_a , et non à la période écoulée depuis le contact avec l'eau.

Du maximum, la conductivité décroît d'abord rapidement. Puis, assez brusquement à partir du point ($t_d \cdot \gamma_d$) elle marque un palier avant de décroître avec une extrême lenteur (voir figure N° 19). Nous avons interprété jusqu'ici le palier et la suite de la courbe de conductivité comme traduisant l'équilibre de vitesse de libération des ions Ca^{2+} du fait de l'hydrolyse avec la vitesse de leur disparition du fait de la précipitation de la portlandite. Les essais suivants nous ont confirmé cette interprétation :

Du C_3S hydraté à $E/L = 5$ et $T = 30^\circ C$ a été recueilli après filtration aux temps 5h20 (soit $t_M + 3h30$) et 21h30 soit ($t_M + 19h40$).

Les résidus, après séchage, ont été remis en suspension soit à $E/L = 5$, soit à $E/L = 15$, dans de l'eau fraîchement distillée. Le tableau N° XVI et la figure N° 39 rendent compte de ce qui suit :

- la forte sursaturation en $Ca(OH)_2$ subsiste pour les échantillons "repris" en suspension à des âges de plus en plus avancés et ce, en dépit de la présence d'un excès de plus en plus grand de chaux précipitée et cristallisée.

- t_M qui se trouvait à 2h18 passe à 1h58 pour les "reprises". Il n'y a plus de temps de latence d'attaque.

- γ_M décroît avec l'âge des reprises, mais garde une valeur toujours plus élevée que celle de la saturation. On retrouve pour chacune d'elles, sauf pour 72 heures ($d_H = 1,00$), le décrochement caractéristique de la baisse de conductivité.

- l'exposant "m" des équations cinétiques est de l'ordre de 0,5 pour les reprises, ce qui indiquerait une transformation dont la vitesse est régie par la diffusion. Il est possible que les hydrates précipités ou néoformés lors de l'arrêt de l'hydratation par filtration et séchage restent collés sur les grains.

De ces faits, on déduit que le C_3S anhydre possède une "tension" de sursaturation en $Ca(OH)_2$ d'autant plus forte que l'hydratation est moins avancée. Elle est vraisemblablement liée à la réactivité du produit initial. Plus cette tension est forte, plus la vitesse avec laquelle elle fait passer les ions Ca^{2+} est grande et plus l'écart avec la vitesse de disparition de ces ions sous forme de portlandite est accusé. Les variations de concentration de Ca^{2+} (ou de OH^-) figurées par les courbes γ (ou pH) traduisent la compétition entre ces deux vitesses. La représentation faite sur la figure N° 40 aide à mieux comprendre la succession répétitive des processus (à intervalles de temps infiniment petits) sursaturation-précipitation. La courbe de conductivité enregistrée se trouve alors être l'enveloppe résultante de l'ensemble de ces processus.

II.542.2 Interprétation de l'évolution thermique

Bien que les essais calorimétriques décrits au § II.461 n'aient pas été effectués dans les conditions de notre modèle expérimental, nous en avons fait l'analyse cinétique comparativement avec les autres évolutions. Nous avons d'ailleurs déjà indiqué que les processus diffusionnels n'interviennent pas de façon prépondérante au cours des premières heures.

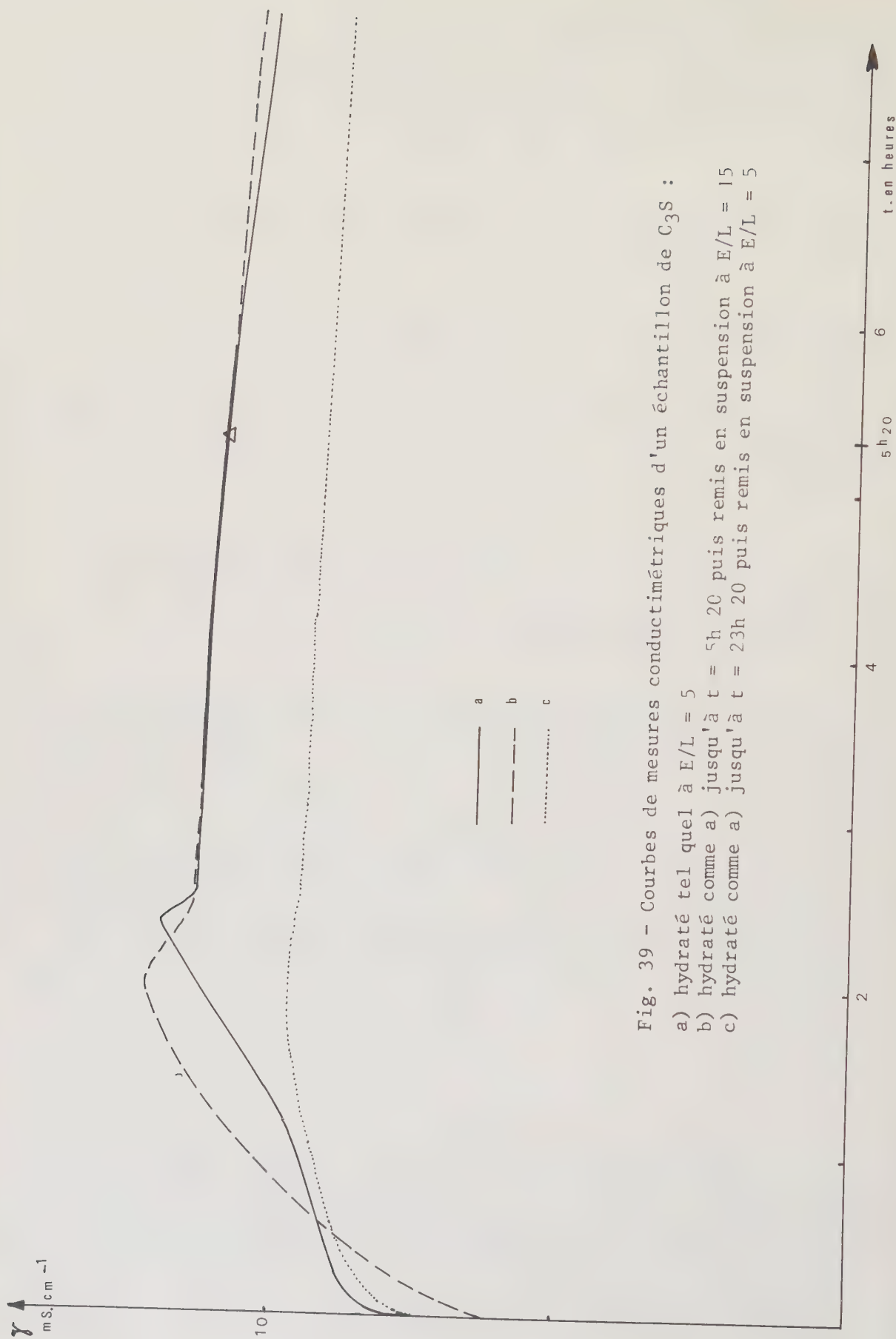


Fig. 39 - Courbes de mesures conductimétriques d'un échantillon de C₃S :

a) hydraté tel quel à $E/L = 5$
b) hydraté comme a) jusqu'à $t = 5$ h 20 puis remis en suspension à $E/L = 15$
c) hydraté comme a) jusqu'à $t = 23$ h 20 puis remis en suspension à $E/L = 5$

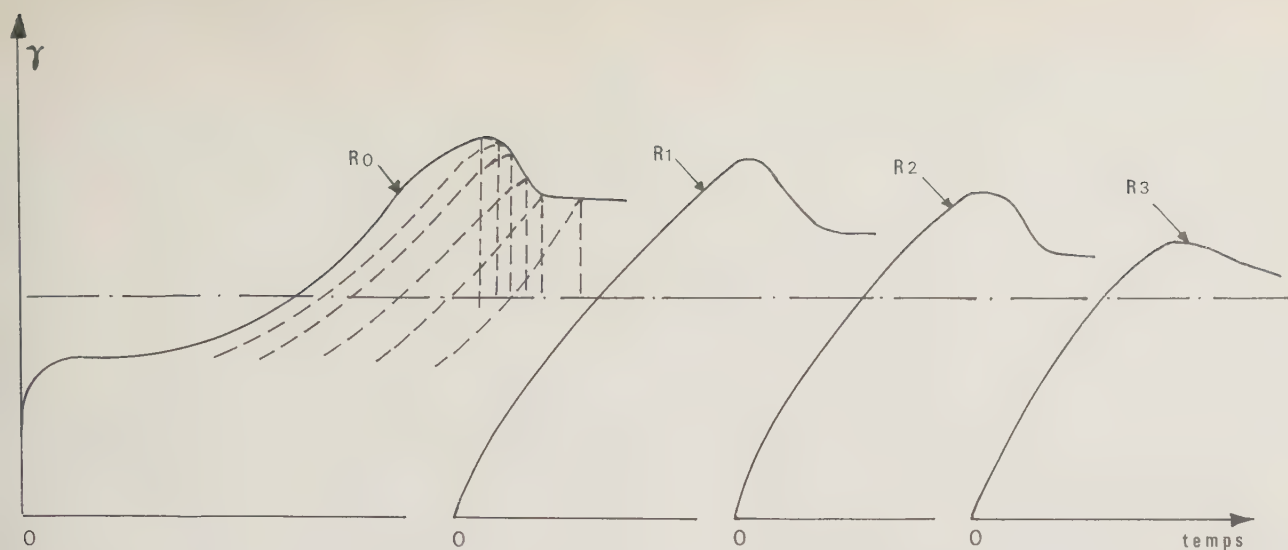


Fig. 40 - Représentation de la succession des processus sursaturation-précipitation, à l'aide des courbes conductimétriques.

- R_0 : échantillon hydraté tel quel ; R_1, R_2, R_3 échantillons ayant déjà été hydratés pendant des temps croissant t_1, t_2, t_3 .
- γ_s : conductivité correspondant à la saturation en Ca(OH)_2 de la phase aqueuse.

	ECHANTILLONS						
	TEL QUEL			REPRISES A L'AGE DE :			
				5h20	23h25	72h	
d _H initial	0			0,103	0,460	1,00	
E/L	5			15	5	15	
t _M	2h17			1h58	1h50	indéterminé	
γ _M	12,65			12,60	10,40	~ 10,25	
C _M g/l	1,78			1,76	1,42	~ 1,38	
t _f	5h20	23h25	72h	21h25	30h45	24h	
t total	-	-	-	26h45	54h10	96h	
C _f	1,61	1,28	1,23	1,46	1,28	1,25	
d _H final	0,103	0,460	1,00	0,450	0,853	1,00	
Eq ^{ns} . ciné- tiques	$\gamma-8,7=3,210^{-3} (t-8)^{1,42}$			$\gamma-4,8=8,1 \cdot 10^{-1} t^{0,47}$	$\gamma-7,8=1,4 \cdot 10^{-1} t^{0,59}$		
	$\frac{d\gamma}{dt} = k (t-8)^{+0,48}$			$\frac{d\gamma}{dt} = k t^{-0,50}$	$\frac{d\gamma}{dt} = k t^{-0,51}$	$\frac{d\gamma}{dt} = \text{impossible}$	

TABLEAU XVI - RESULTATS DES ESSAIS CONDUCTIMETRIQUES ET CONNEXES, PORTANT SUR DES ECHANTILLONS DE C_3S REPRISES EN SUSPENSION APRES DIFFERENTS TEMPS D'HYDRATATION.

La question s'est posée de savoir comment calculer α_Q qui est le degré d'avancement de la réaction exprimé par le rapport de la chaleur dégagée actuelle sur la chaleur dégagée totale. En effet nous ne connaissons pas cette dernière. Comme nous ne nous intéressons qu'à l'hydratation à court et moyen terme, nous avons regardé ce que donne l'évolution de chaleur rapportée soit à Q_B (au maximum du dégagement de flux thermique) soit à Q_C (à la fin du massif de flux thermique), voir figure N° 35. Notons, que la chaleur dégagée cumulée n'a été comptée qu'à partir du pied du massif extrapolé à t_A . Nous avons, en effet, exclu la chaleur du premier pic et celle (relativement peu importante) de la bosse A. Autrement dit, nous faisons partir le dégagement de chaleur propre à la réaction d'hydratation qu'après le temps de latence d'attaque t_1 qui correspond au temps t_M des courbes conductimétriques.

L'analyse cinétique a porté sur la courbe de flux thermique désignée par a dans la figure N° 35 (système : C_3S , $E/L = 5$, $T = 25^\circ C$, eau distillée). La courbe de chaleur cumulée, donc d'intégration des flux thermiques, sera donnée sur la figure N° 42, courbe "a" tracée en fonction de $t' = t - t_1$ avec $t_1 = 1h10$.

Nous avons commencé par situer la transformée de cette courbe dans le système de coordonnées, α_{QC} et temps réduit $\frac{t'}{t'_{0,5}}$, ($t'_{0,5}$ étant le temps correspondant à $\alpha = 0,5$), en la comparant avec les courbes de référence établies par Sharp et Collab. /152/, (voir figure N° 41). La courbe transformée s'intercale entre les références relatives aux fonctions du type $A_3(\alpha)$ concernant une réaction contrôlée par la loi d'Avrami-Erofe'ev* et du type $R_3(\alpha)$ concernant une réaction contrôlée par l'avancement à vitesse constante de l'interface.

En raison de l'imprécision du résultat, nous avons fait une analyse plus fine en construisant les transformées de la courbe de chaleur cumulée dans les systèmes : $|1-(1-\alpha_Q)^{1/3}|$ et $|- \ln(1-\alpha_Q)|^{1/3}$ en fonction de t' , en prenant pour α_Q soit α_{QB} soit α_{QC} .

* Voir relation (4) au § II.531.4a

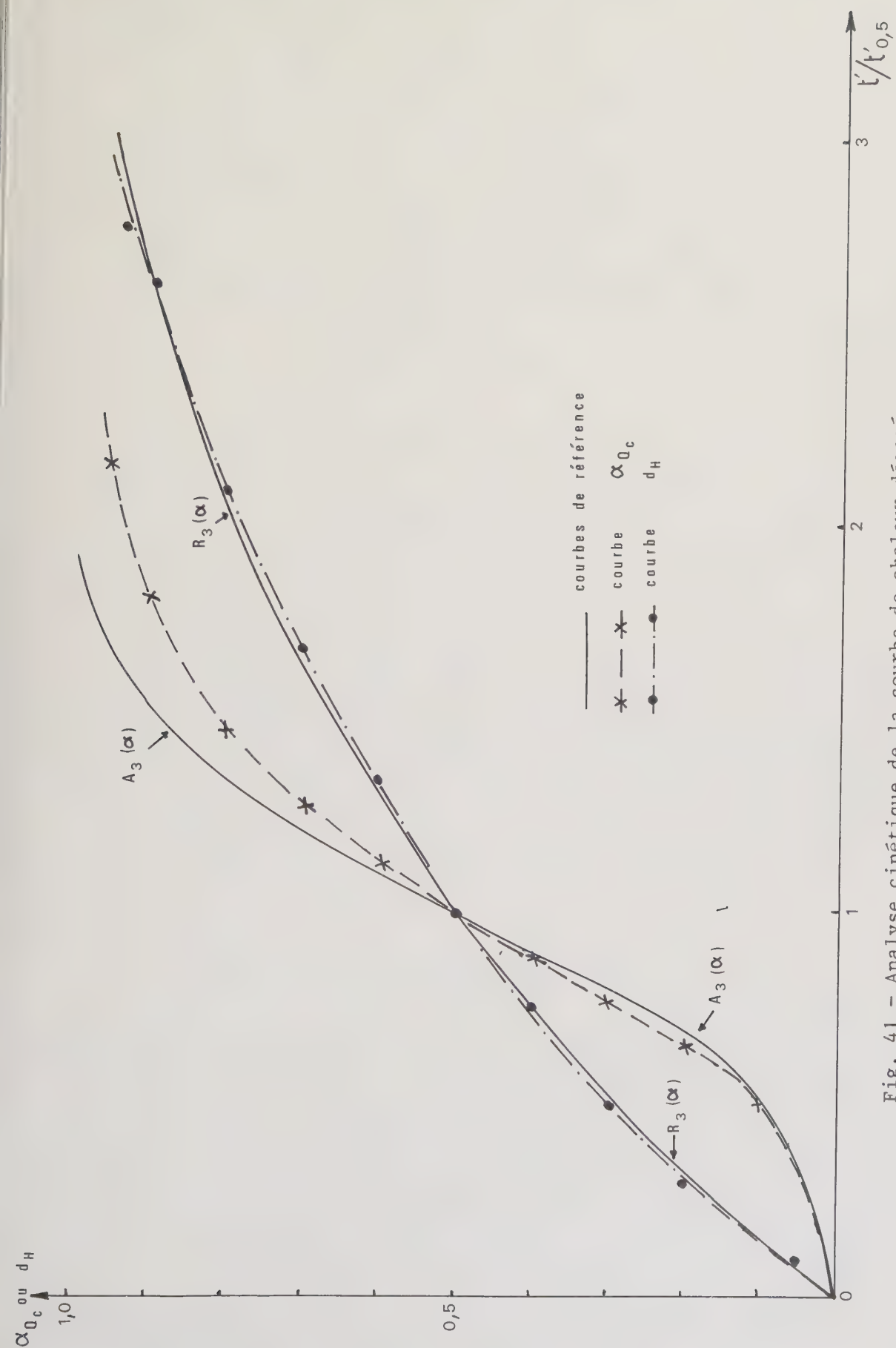


Fig. 41 - Analyse cinétique de la courbe de chaleur dégagée ; système C_3S (M 44), $E/L = 15$, $T = 25^\circ C$, sans agitation, eau distillée. Comparaison avec les courbes de référence de Sharp (152).

La figure N° 42, montre que la courbe b répond, à partir de t' compris entre 5 et 6 heures, à l'équation $1-(1-\alpha_{QC})^{1/3} = k_1 t'$, donc la relation est du type $R_3(\alpha)$ qui correspond à une réaction "à vitesse contrôlée par l'interface réactionnel" (voir courbe référence fig. N° 41).

Sur la figure N° 43, nous avons porté la courbe de flux thermique (jusqu'à $(\frac{dQ}{dt})_M$) et sa transformée $|- \ln(1-\alpha_{QB})|^{1/3} = h(t')$. Celle-ci est linéaire jusqu'à $t' = 5$ à 6 heures. La relation étant du type $A_3(\alpha) = |- \ln(1-\alpha_{QB})|^{1/3} = k_2 t'$, elle exprime une cinétique contrôlée par la loi d'Avrami-Erofe'ev (voir courbe référence, fig. N° 41).

0

0

0

Forrester /149/, Tenoutasse et De Donder /108/, Courtault et Longuet /84b/, en partant de considérations un peu différentes ont également abouti à la loi d'Avrami-Erofe'ev, mais sans en préciser le domaine d'application. D'après nos résultats, nous pouvons dire que la cinétique jusqu'aux environs du flux thermique maximum suit une loi d'Avrami-Erofe'ev et qu'ensuite, jusqu'à la fin du massif du flux thermique, elle suit une loi régie par la vitesse d'avancement de l'interface. Au-delà, la cinétique est contrôlée par la diffusion. Pour situer ces domaines dans l'évolution de l'hydratation, indiquons qu'à t_B , d_H est de l'ordre de 0,09 et qu'à t_C il est de 0,30.

II.542.3 Interprétation de la variation du degré d'hydratation

La courbe d_H qui représente la variation de la quantité de C_3S ayant réagi avec l'eau (voir figure 31) a été comparée, après transformation dans le système de coordonnées, d_H , temps réduit $t'/t'_{0,5}$ ($t' = t - 3h38$), avec les courbes de référence de Sharp déjà cité. Sur la figure N° 41 où n'ont été portées pour raison de clarté que les courbes de référence $A_3(\alpha)$ et $R_3(\alpha)$ qui sont les plus voisines de nos transformées, on voit que la transformée de d_H épouse d'assez près $R_3(\alpha)$. La cinétique de disparition du C_3S anhydre est donc gouvernée par la vitesse constante de progression de l'interface, suivant l'équation :

$$R_3(\alpha) = |1-(1-d_H)|^{1/3} = k t'/t'_{0,5}.$$

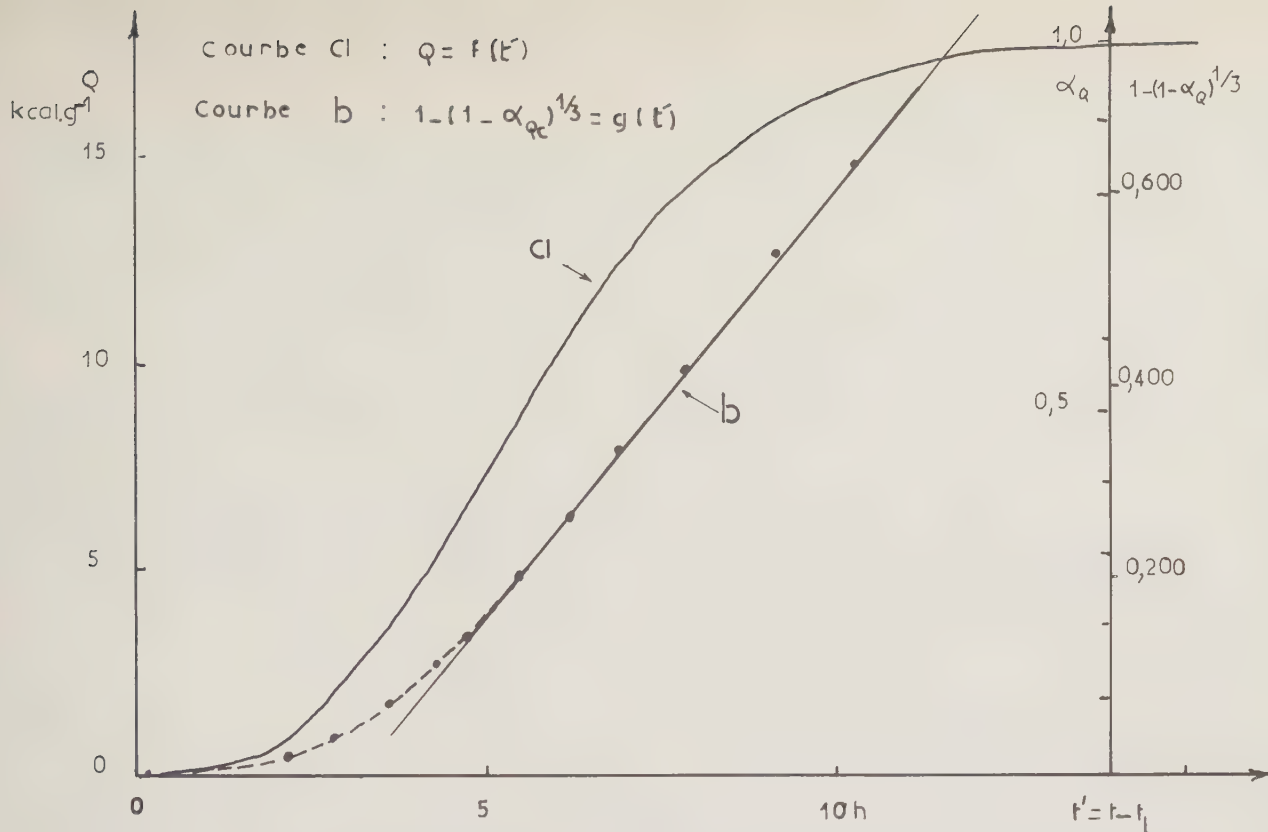


Fig. 42 - Analyse cinétique de l'évolution de la chaleur dégagée au début de l'hydratation ; même système que pour la Fig. 41.

- a) courbe du pourcentage de chaleur dégagée rapportée à celle de fin du phénomène thermique principal (voir point C Fig. 35).
- b) transformée en coordonnées $1 - (1 - \alpha_{Qc})^{1/3}$ et t' .

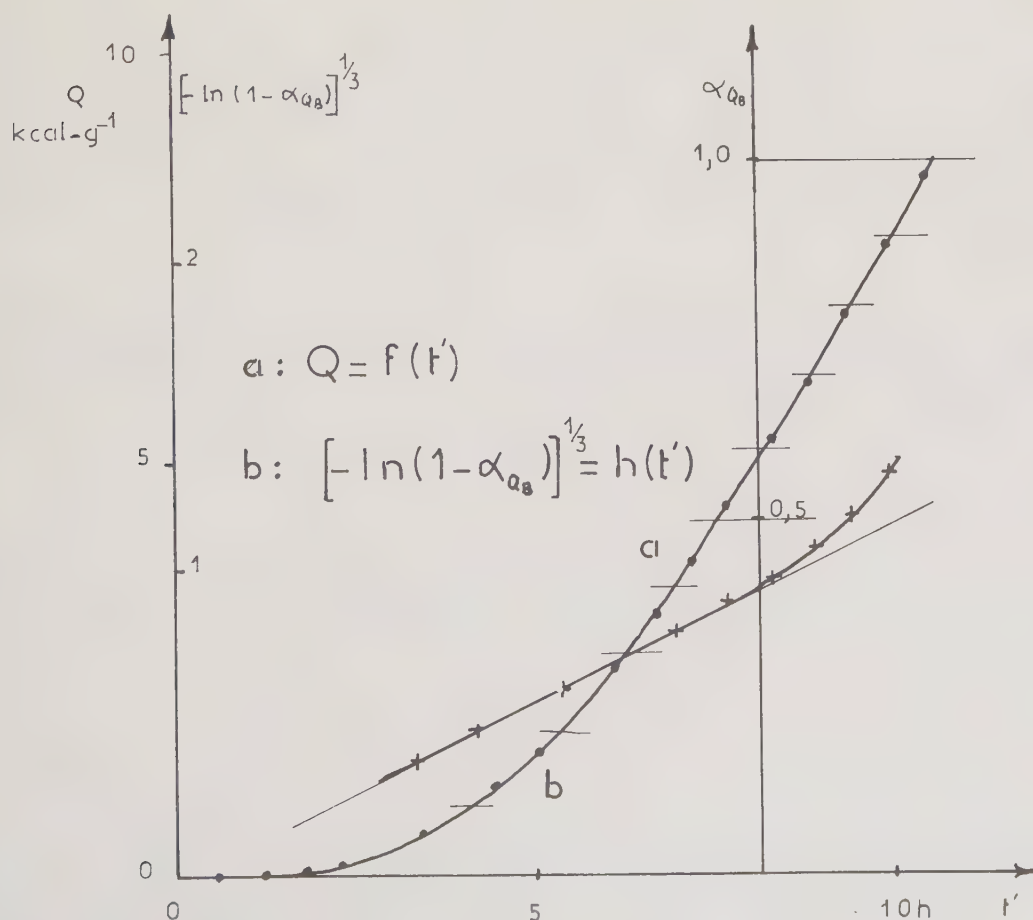


Fig. 43 - Analyse cinétique de l'évolution de la chaleur dégagée au début de l'hydratation ; même système que pour les Fig. 41 et 42.

- a) courbe du pourcentage de chaleur dégagée rapportée à celle obtenue au moment du maximum du flux thermique (voir point B, Fig. 35)
- b) transformée en coordonnées $[-\ln(1 - \alpha_{Qa})]^{1/3}$ et t' .

De la même manière que pour les résultats calorimétriques, nous avons poussé plus loin l'analyse en construisant les courbes $A_3^{(d_H)} = h(t')$ et $R_3^{(d_H)} = g(t')$. La figure N° 44 montre que nous avons une relation linéaire pour A_3 jusqu'à environ 5 à 6 h, donc d_H suit une loi d'Avrami-Erofe'ev, et également pour R_3 dans la période subséquente, donc d_H est alors soumis à la loi d'avancement de l'interface.

Opérant par diffraction quantitative de rayons X, Tsumura /156/ et Longuet /84b/ ont également trouvé une évolution du degré d'hydratation régie par une loi d'Avrami-Erofe'ev pendant les premières heures qui suivent le gâchage d'une pâte de C_3S .

II.542.4 Discussion

A son tout début, l'attaque est contrôlée par une germination en loi puissance. Ensuite, d'autres processus se superposent et c'est pourquoi nous avons successivement : une loi d'Avrami-Erofe'ev qui tient compte du chevauchement des zones de croissance et de l'ingestion des centres potentiels ; une loi d'avancement de l'interface qui résulte de la jonction des limites des zones d'attaque, l'interface étant alors l'enveloppe de celles-ci. Cette succession que nous avons mise en évidence par microcalorimétrie et par suivi du degré d'hydratation à l'aide de la $\mu.A.T.D.$ s'explique par un abaissement de l'énergie libre d'activation. La germination, ici création des centres d'attaque, n'est dominante que lorsque cette énergie est plus faible que celle nécessaire au développement de son interface. Ensuite, au fur et à mesure du déroulement de la transformation, l'énergie libre d'activation d'avancement de l'interface diminue et c'est l'avancement qui contrôle la vitesse de l'hydratation.

Il est donc certain que l'attaque s'initie et se poursuit par un même mécanisme, l'interprétation des résultats conductimétriques après t_M l'a montré. La "suite" des lois cinétiques est logique et relève de ce même mécanisme, c'est-à-dire d'une germination suivant une fonction puissance.

Il est par ailleurs remarquable, de constater la correspondance des domaines cinétiques, lorsque les temps sont notés en t' ($t' = t - t_{a,1}$), pour deux systèmes assez différents ; celui de notre modèle expérimental et

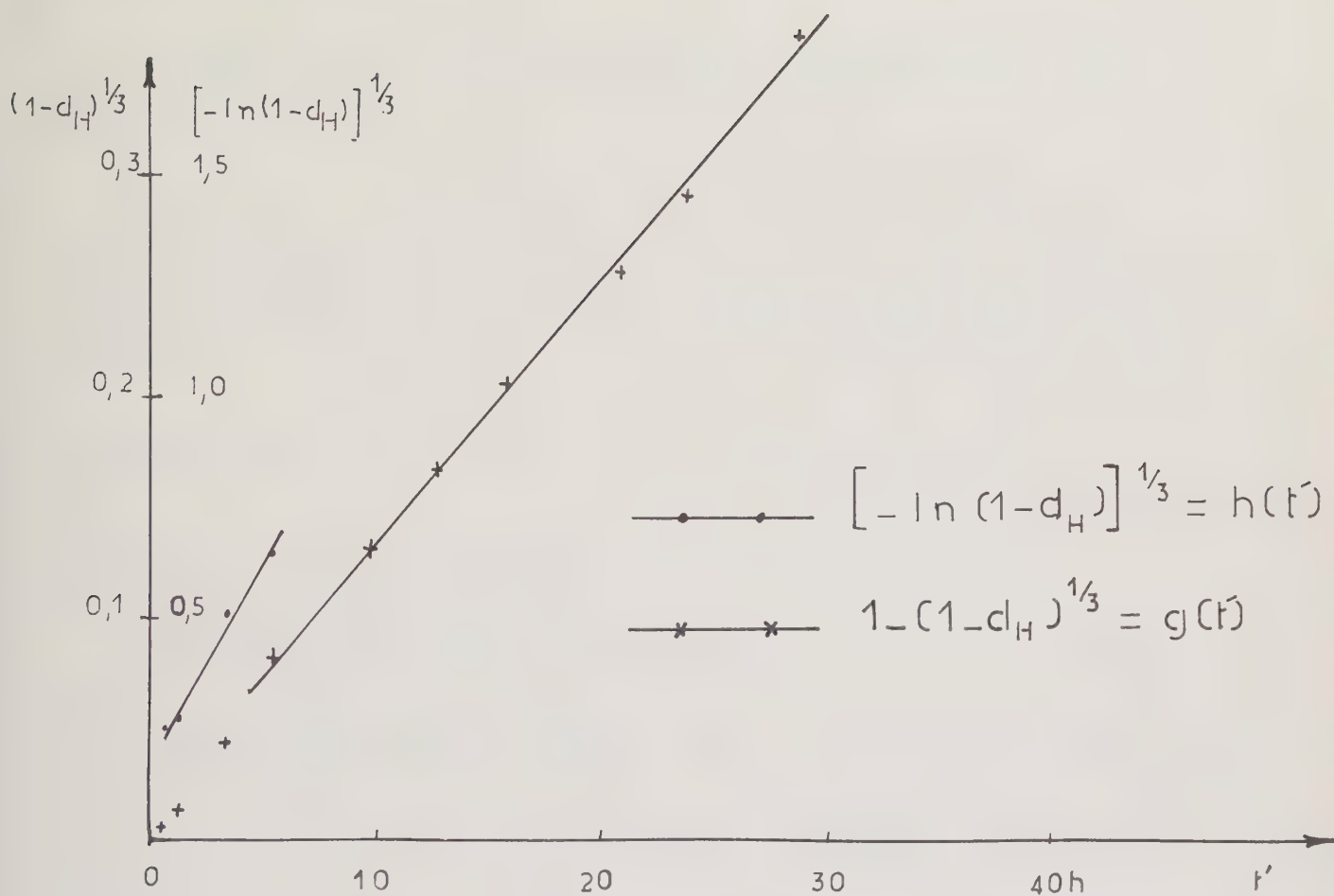


Fig. 44 - Analyse cinétique de la variation du degré d'hydratation d_H ; système C₃S E/L = 15, T = 30° C. Transformées en coordonnées $\{-\ln(1-d_H)\}^{1/3}$ ou $1-(1-d_H)^{1/3}$ et t' .

celui utilisé en microcalorimétrie qui se distingue du précédent, principalement par l'absence d'agitation. Cette correspondance confirme la synthèse graphique ayant fait l'objet de la figure N° 36.

II.543 Etude cinétique du point de vue précipitation des hydrates

II.543.1 Hypothèses sur la nature et la composition du précipité.

Dès t_M , un précipité de portlandite se forme que l'on décèle aisément par μ .A.T.D. et A.T.G. La microscopie électronique montre à la fois des globules de chaux amorphe et des paillettes hexagonales plus ou moins régulières de portlandite cristallisée. Par ailleurs le C-S-H est à peine cristallisé. C'est pourquoi nous préférons parler de précipitation plutôt que de cristallisation.

D'autres raisons nous font douter de la cristallisation directe à partir de la phase aqueuse sursaturée.

Nous avons déjà signalé (§ II.542.1) que dans le cas des reprises, il y avait sursaturation malgré la présence de cristaux de portlandite. Or, pour toute solution saturée donc à fortiori pour une solution sursaturée, il devrait y avoir précipitation de cristaux dès l'ensemencement qui, ici, est préalable à la remise en suspension. A remarquer que la cristallisation devrait se produire dans des conditions idéales, puisque le système est très dispersé (pas d'obstacle stérique comme dans une pâte) et que le milieu est agité (l'agitation est un moyen utilisé industriellement pour le grossissement des cristaux).

A quel moment précipite la phase C-S-H ? Aucune méthode ne nous a permis d'en déceler l'instant initial ni même de matérialiser directement l'augmentation de la teneur en précipité. Cependant, la théorie du mécanisme que nous commençons à percevoir veut que C-S-H se forme dès le début de la germination, c'est-à-dire depuis t_a .

II.543.2 Rappels sur la cristallogenèse.

Bien que la formation de cristaux soit mal explicitée dans nos systèmes, il nous paraît intéressant de traiter la précipitation sous l'angle de la cristallisation.

La formation d'une phase cristallisée s'effectue en deux étapes : latence et croissance.

a) Période de latence

Elle est définie par le temps nécessaire à la formation du premier germe cristallin. Elle est souvent appelée période de germination mais nous la considérons plutôt comme une période de pré-germination.

La loi de formation du germe cristallin est conditionnée par l'opération qui conduit à l'agglomération des ions ou particules, isolés ou associés que nous nommerons dans ce qui suit embryons, jusqu'à une taille critique déterminée par les conditions thermodynamiques du milieu. Stranski et Knacke /157/ ont établi pour une agglomération de particules sphériques, à température et pression données, la relation suivante :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \frac{\pi r^3 \Delta g}{v}$$

avec ΔG = enthalpie libre pour un germe
 Δg = enthalpie libre pour une molécule
 σ = tension superficielle ou enthalpie libre interfaciale par unité de surface.
 r = rayons de l'embryon
 v = volume d'une molécule.

La taille critique r^* correspondant à l'équilibre thermodynamique, donc à ΔG minimum, on a :

$$r^* = \frac{2v\sigma}{\Delta g} \text{ et } \Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3\Delta g^2}$$

Comme, par ailleurs, l'enthalpie libre molaire $\bar{\Delta G}$ est égale à la différence des potentiels chimiques de la phase mère (μ_{liq}) et de la phase qui se crée (μ_{sol}), on peut écrire les égalités suivantes :

$$\Delta g = \frac{\bar{\Delta G}}{N} = - \left(\frac{\mu_{sol} - \mu_{liq}}{N} \right) = - \frac{RT}{N} \ln \frac{a_{ss}}{a_s} = - kT \ln \beta$$

avec N = nombre d'Avogadro

$$k = \frac{R}{N} = \text{constante de Boltzmann}$$

a_{ss} et a_s activités à sursaturation et à saturation

$$\beta = \frac{a_{ss}}{a_s} = \text{dépassement}$$

$$\text{d'où finalement : } \Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3k^2 T^2 \ln^2 \beta} \quad (1)$$

qui est la relation connue sous le nom de V.B.D. (Volmer, Becker, Döring) et adaptée aux systèmes condensés par Turbull et Fischer /158/.

Du point de vue cinétique, on peut définir une fréquence de germination J , à partir de la théorie d'Eyring, d'où la relation :

$$J = C e^{-\left(\frac{\Delta G_D}{kT} - \frac{\Delta G^*}{kT}\right)} \quad \Delta G_D = \text{énergie libre d'activation de diffusion.}$$

En supposant que ΔG_D est constant dans un intervalle limité de température, on a

$$J = A C^{-\Delta G^*/kT} \quad \text{avec } A = \text{constante cinétique.}$$

En portant la valeur précédemment déterminée de ΔG^* , on obtient finalement :

$$\lg J = \lg A - \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(2,303)^3 T^3 \lg^2 \beta k^3} \quad (2)$$

Précisons que cette relation n'est valable que pour un état stationnaire de la distribution de population des embryons: $M_1 + M_1 \rightleftharpoons M_2$, $M_2 + M_1 \rightleftharpoons M_3$ etc...

De (2) on voit que l'on peut déduire le temps θ de formation du premier germe ; θ est donc le temps de latence de cristallisation.

$$\lg \theta = \lg \frac{1}{J} = -\lg A + \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(2,303)^3 T^3 \lg^2 \beta k^3}$$

ou encore
$$\lg \theta = P + \frac{Q}{\lg^2 \beta} \quad (3) \quad \text{à } T^\circ \text{ constante.}$$

Cette dernière relation a permis à Girou /159/ de calculer les tensions superficielles de la calcite, l'aragonite et la vatérite.

Dans le cas d'une germination hétérogène (ou bidimensionnelle), les relations précédentes restent valables mais en introduisant des termes correctifs.

b) Période de croissance

La vitesse de croissance dépend de nombreux facteurs : formation de germes bidimensionnels (croissance en couche), présence de dislocation du réseau (croissance hélicoïdale), vitesse de diffusion du soluté et/ou des produits de la réaction, vitesse d'agitation, etc...

La plupart des expressions donnant la vitesse de croissance, ainsi que le montre Girou dans une synthèse bibliographique /159/, sont de la forme :

$$\frac{dC}{dt} = K (C_{eq} - C)^n$$

quand $n = 1$, la croissance est contrôlée par la diffusion. Quand n est ≥ 2 , elle est contrôlée par l'interface réactionnel. En fait, il existe des systèmes où le contrôle de la cinétique est mixte.

Ajoutons que la morphologie du cristal dépend de sa vitesse de croissance, la face qui se développe le plus est celle qui possède la plus petite vitesse. Elle dépend également de la différence d'enthalpie entre la surface et la masse du cristal.

II.543.3 Cinétique de formation de la phase chaux (ou Portlandite)

Deux courbes donnent l'évolution de la chaux sur la figure N° 31, l'une concerne la chaux d'hydrolyse globale (comprenant la chaux en solution et celle précipitée) et l'autre la chaux d'hydrolyse précipitée. Comme elles se déduisent l'une de l'autre, elles sont semblables, sauf à leur tout début.

Par contre la courbe d_H se distingue des deux précédentes assez sensiblement, à partir de d_H supérieur à 0,20.

Examinons la relation entre la teneur en chaux d'hydrolyse et d_H . L'équation chimique d'hydratation de C_3S s'écrit en excluant* l'eau et les hydroxyles :



C correspondant à CH ; $C_x S$ à $C_x S H_y$; $(C_3S)_r$ étant la quantité molaire de C_3S resté anhydre.

Or on a $c = 1 - d_H$ et, aussi pour C et S respectivement les relations : $3 d_H = a + x b$ et $d_H = b$. D'où la nouvelle relation entre la teneur en chaux libre et d_H : $a = d_H (3-x)$.

Si on appelle a' la teneur finale en chaux d'hydrolyse globale (soit la valeur atteinte pour $d_H = 1,00$) et x' le rapport C/S du C-S-H dans la forme qu'il possède à $d_H = 1,00$, on a entre a' et x' la relation :

$$a' = 3 - x'$$

Le degré d'avancement de la formation de chaux libre d'hydrolyse (CLh) s'écrit donc :

$$\alpha_{CLh} = \frac{a}{a'} = \frac{(3-x) d_H}{3-x'}$$

* Tous nos calculs sont effectués en rapportant les dosages au résidu calciné de l'analyse thermogravimétrique.

On voit que si $x < x'$, α_{CLh} est $> d_H$ et réciproquement.

Or nous avons vu au § II.453.1 que x avait plutôt tendance à décroître pour les âges plus avancés, ce qui justifierait que la courbe α_{CLh} soit inférieure à la courbe d_H .

a) Latence de précipitation

La précipitation commençant à t_M , la période $0-t_M$ toute entière sert à l'induction des cristaux.

En tant que telle, nous devrions, à température constante, trouver une relation, entre $\Theta = t_M$ et le logarithme du dépassement β de la saturation, analogue à celle donnée au § II.543.2a soit :

$$\lg \Theta = P + \frac{Q}{\lg^2 \beta}$$

Ne disposant pas suffisamment de valeurs de Θ en fonction de E/L pour C_3S , nous avons examiné celles consignées dans le tableau N° VII relatif à des suspensions de C.P.A. La figure N° 45 ci-dessous

montre que la courbe construite à partir des valeurs $\frac{1}{\lg^2 \beta}$ du tableau XVII est effectivement linéaire. Nous avons négligé les valeurs obtenues pour $E/L < 5$ en raison des interférences des teneurs en gypse et en alcalin sur la solubilité à saturation de $Ca(OH)_2$.

On tire de cette concordance entre la relation théorique et les résultats expérimentaux, une indication concernant le mécanisme de la formation des germes du précipité ; elle se ferait suivant une nucléation impliquant plus d'une étape, cc'est-à-dire que $M_1 + M_1 \rightleftharpoons M_2$, $M_2 + M_1 \rightleftharpoons M_3$, etc... autrement dit encore, elle s'effectuerait suivant une loi puissance.

On remarque sur les courbes conductimétriques, que la baisse de conductivité après t_M a lieu brusquement, sans passage par un palier. Ce qui signifie que l'établissement du régime stationnaire de la distribution de population d'embryons est quasi instantanée. Par ailleurs, il semble bien que l'apparition du premier germe se produise à l'instant précis où

C.P.A. Ech. C T=30°C	DILUTION E/L					
	5	9	15	30	40	50
γ_M	13,70	13,60	13,45	12,7	12,20	12,15
γ_s	9,25					
$\beta \frac{\gamma_M}{\gamma_s}$	1,48	1,47	1,45	1,38	1,32	1,31
$\lg \beta$	0,1703	0,1673	0,1614	0,1399	0,1206	0,1179
$\lg^2 \beta$	0,029	0,028	0,026	0,0196	0,0146	0,0139
$\frac{1}{\lg^2 \beta}$	345	357	385	510	685	720
$\Theta = t_M$	2h17	3h10	3h54	5h36	8h25	9h43

TABLEAU XVII - LOI DE VARIATION DE t_M CONDUCTIMETRIQUE EN FONCTION DU DEPASSEMENT β DE CONCENTRATION.

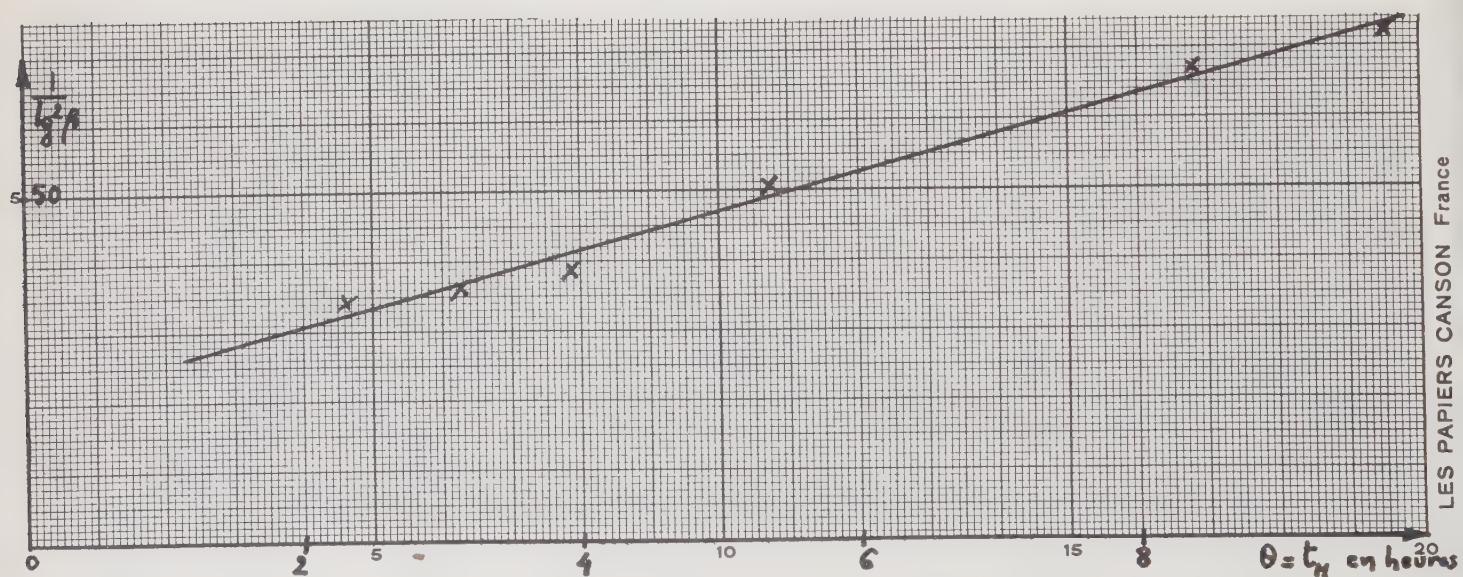


Fig. 45 - Relation entre le temps de latence $\Theta = t_M$ et le degré de dépassement β pour une suspension de C.P.A. à E/L variable (T = 30°C).

l'écart entre le potentiel chimique du soluté et celui du solide qui se forme est le plus grand. Cet écart doit vraisemblablement être lié à la valeur du dépassement β .

b) période de germination

La période de baisse de conductivité après t_M est de très courte durée, de 15 à 20 minutes environ. Ce peu d'étalement en temps, allié à une sensibilité encore insuffisante des mesures de γ ou de pH, ne nous ont pas permis de faire l'analyse cinétique de la portion de courbe entrant dans la période en question.

Manifestement, la baisse est rapide parce que les germes se créent en très grand nombre d'où l'amenuisement en ions Ca^{2+} de la phase aqueuse. Il se pourrait même qu'il se produise une germination secondaire du type de celle que Melia propose pour expliquer la germination à une vitesse explosive de certains systèmes /160/. Elle serait due à ce que chaque germe qui naît, engendre la nucléation spontanée de tous les germes de son environnement.

c) période de précipitation et/ou cristallisation

Comme pour les résultats de microcalorimétrie et de détermination de d_H , nous avons comparé la transformée de la courbe chaux précipitée (système de coordonnées : $\alpha_{\text{CLh}}, t'/t'_{0,5}$) avec les courbes de référence de Sharp. La figure N° 46 montre que notre transformée se tient dans le fuseau des courbes $R_2(\alpha)$ et $R_3(\alpha)$ mais serre de plus près la première. Ce qui signifie que l'on a affaire à une vitesse de croissance des particules précipitées gouvernée par l'avancement de l'interface. L'équation relative à $R_2(\alpha)$ s'écrit :

$$R_2(\alpha) = |1 - (1 - \alpha_{\text{CLh}})^{1/2}| = k t'$$

elle se distingue de $R_3(\alpha)$ car elle s'applique à une croissance en disque et non en sphère. Or on sait que la Portlandite cristallise en paillettes plus ou moins hexagonales, donc approchant une forme circulaire.

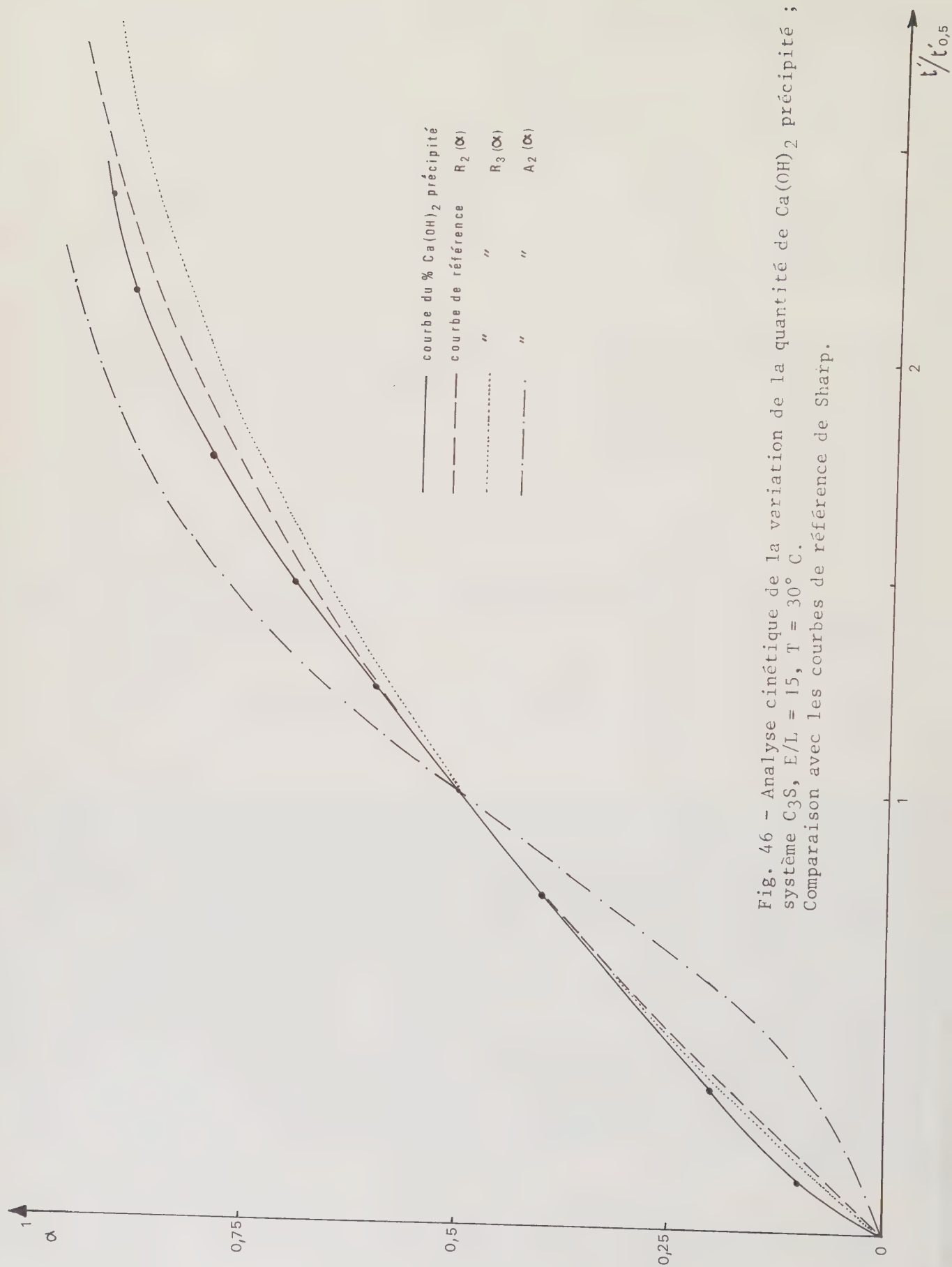


Fig. 46 - Analyse cinétique de la variation de la quantité de Ca(OH)_2 précipité ; système C_3S , $E/L = 15$, $T = 30^\circ \text{C}$.
Comparaison avec les courbes de référence de Sharp.

La construction des courbes, $A_3(\alpha)$, $R_2(\alpha)$ et $R_3(\alpha)$ en fonction de t' (figure N° 47) donne dans un premier domaine plusieurs droites dont il est difficile de trouver une interprétation. Ce premier domaine est d'ailleurs de très courte durée, moins d'une heure trente minutes. Il n'est pas impossible que, dès le départ, la cinétique soit contrôlée par la vitesse de progression de l'interface mais avec une vitesse nettement supérieure à celle correspondant au deuxième domaine.

Dans le deuxième domaine qui commence à la cassure observée pour toutes les droites vers 1h30 (soit environ 5 heures après la mise en contact avec l'eau), seule la fonction $R_2(\alpha)$ est réellement linéaire.

La cassure à 5 heures correspond approximativement au point (t_e, γ_e) qui marque la fin d'un palier sur les courbes conductimétriques (voir fig. N° 19). Nous avons déjà vu que ce dernier correspond à un équilibre cinétique, en fait un pseudo équilibre. En effet, l'intervalle $t_e - t_M$ donc le premier domaine, se situant pendant la période où l'attaque est régie par la loi d'Avrami on a : $\frac{dd_H}{dt} = K_a (1-d_H) [-\ln(1-d_H)]^{2/3} = K_a (1-d_H) t'^2$. Comme la vitesse de précipitation est régie par la loi d'avancement de l'interface on a :

$$\frac{d\alpha_{CLh}}{dt} = K_c (1-\alpha') [-\ln(1-\alpha_{CLh})]^{2/3} = K_c (1-\alpha_{CLh}) t'^2$$

K_a et K_c d'une part, d_H et α_{CLh} d'autre part étant peu différents, on déduit aisément que $\frac{d\gamma}{dt} = \frac{dd_H}{dt} - \frac{d\alpha_{CLh}}{dt} = t'^2 [K_a (1-d_H) - K_c (1-\alpha_{CLh})]$ est voisin de zéro.

Après la cassure, les deux vitesses sont du type "cinétique contrôlée par la réaction d'interface", mais avec des expressions différentes, R_3 pour d_H et R_2 pour α_{CLh} , lesquelles traduisent la divergence observée dans la partie centrale des courbes respectives dans la figure 31.

0

0

0

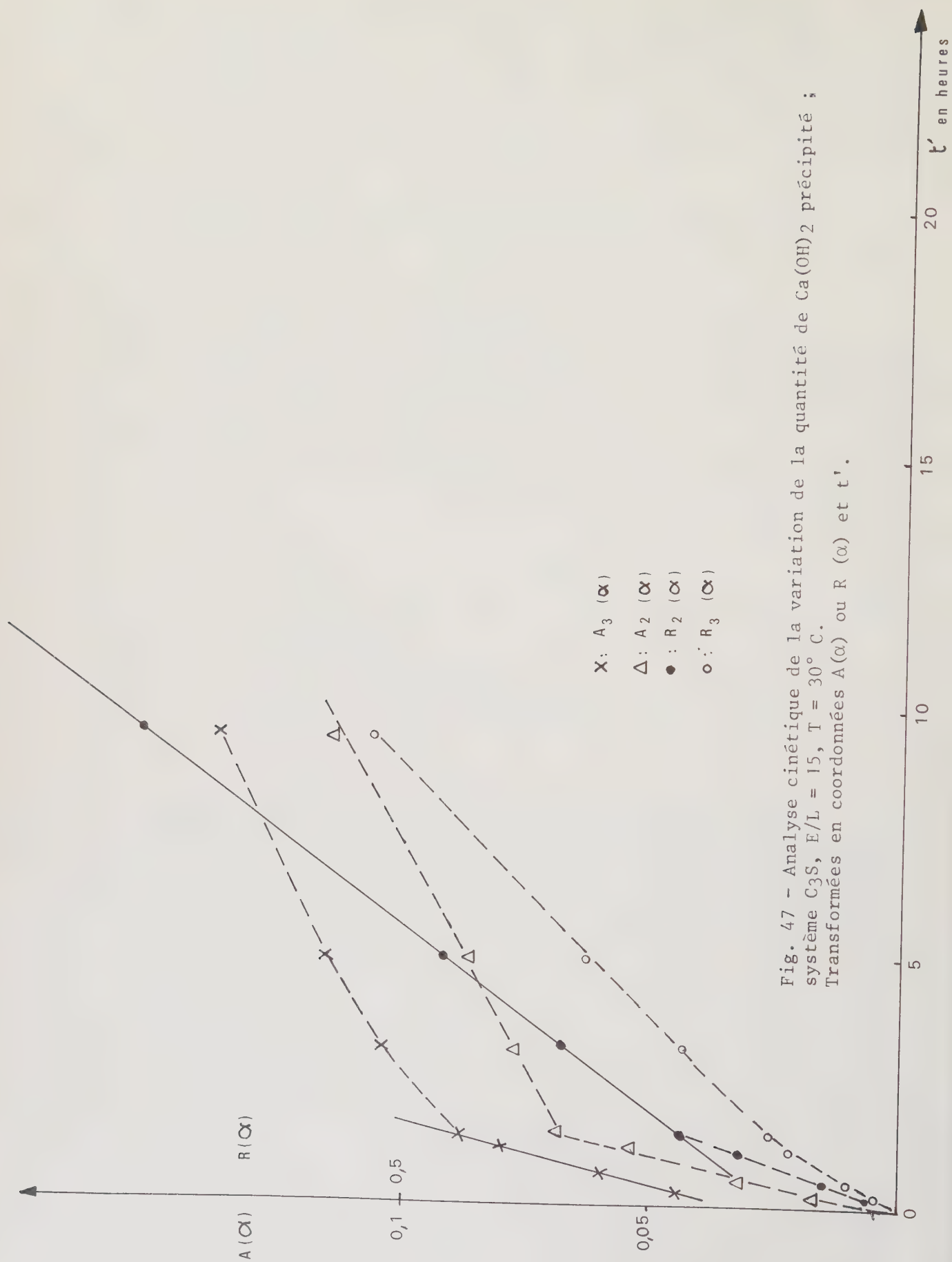


Fig. 47 - Analyse cinétique de la variation de la quantité de Ca(OH)_2 précipité ; système C_3S , $E/L = 15$, $T = 30^\circ \text{C}$. Transformées en coordonnées $A(\alpha)$ ou $R(\alpha)$ et t' .

Finalement, la cinétique de formation de la Portlandite, suit comme les courbes de chaleur et de d_H , deux lois d'avancement de la réaction, l'une du type "Avrami-Erofe'ev", l'autre du type "Interface". Toutefois le domaine d'application de la première est un peu plus réduite (1h30 au lieu de 5 à 6 h) et la seconde loi ne concerne plus une croissance tridimensionnelle mais bidimensionnelle, compatible avec la nature tabulaire des cristaux hexagonaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

II.543.4 Cinétique de la formation de la phase C-S-H

Seule, la microscopie électronique peut nous apporter quelques éléments d'information sur l'évolution de cette phase. Nous savons déjà, depuis le § II.441.3, que les particules pelliculaires de C-S-H apparaissent bien avant t_M . Nous précisons maintenant que la plupart d'entre elles restent fixées à la surface des grains de C_3S , malgré les efforts d'arrachement dûs à l'agitation. Cette fixation témoigne donc d'une croissance in-situ et corrobore ainsi notre thèse de germination superficielle.

Au cours des stades suivants d'hydratation, ces pellicules finissent par se détacher et sont co-précipitées par entraînement avec la Portlandite, d'où l'image d'une sorte de cristallisation eutectique suggérée par Terrier /161/.

Du point de vue analyse cinétique, nous aurions dû effectuer l'étude de la variation de l'écart entre les courbes d_H et CLh , mais une certaine imprécision dans les dosages en exclut la possibilité.

II.55 HYPOTHESES SUR LE MECANISME

II.551 Point des théories actuelles

On ne rappellera pas les péripéties qui ont animé la longue recherche d'un mécanisme d'action de l'eau sur les ciments et leurs composants. On ne peut, cependant, ne pas mentionner la célèbre controverse relative aux théories, cristalloïdale de Le Châtelier et colloïdale de Michaëlis. La divergence de vue reposait en fait sur une question d'échelle de grandeur des particules puisque maintenant il est connu que les hydrosilicates sont des minéraux subcristallisés de taille colloïdale.

Les théories actuellement mises en avant par les spécialistes de la chimie du ciment concernent deux aspects du mécanisme :

- Celui de la formation des hydrates, qui peut se faire soit par le mode dissolution-précipitation, appelée "through solution theory" par les Anglo-saxons, soit par le mode topochimique.

Le premier mode est basé sur le principe établi par Le Châtelier de dissolution jusqu'à saturation des composés anhydres, puis précipitation des hydrates qui sont moins solubles.

Pour le second, auquel se rallie nombre de chercheurs, il y a d'abord combinaison des réactifs à la surface du grain du composé anhydre, puis dissolution. La réaction est donc topochimique.

- Celui dont l'étape cinétique marquante est l'effet de barrière dont nous avons déjà parlé aux § II.521 et II.541.1. La plupart des chercheurs(*) l'ont retenu et s'ingénient à interpréter les causes de disparition de la "barrière" : pression osmotique, dissolution du 1er hydrate, changement de morphologie, conversion structurale d'un premier hydrate moins stable en un hydrate plus stable, etc... Il est vrai que pour l'hydratation de l'aluminate tricalcique (C_3A) en présence de gypse, on a mis en évidence cet effet de barrière dû à une pellicule de trisulfo-aluminate tricalcique hydraté (ou ettringite) qui, après épuisement du $Ca SO_4$ de la phase aqueuse, devient monosulfoaluminate beaucoup plus poreux. Malheureusement, l'existence de la pellicule enrobante sur le C_3S n'a jamais été mise en évidence et les auteurs ne sont pas d'accord sur la composition de l'hydrosilicate calcique qui la constitue (voir § II.453.2).

II.552 Mécanisme proposé

A partir de l'analyse cinétique de tous les aspects particuliers de l'évolution du C_3S hydraté dans les conditions fixées pour notre modèle expérimental, nous avons été amené à proposer un mécanisme assez différent de ceux rappelés ci-dessus.

(*) Powers /162/, Copeland et Kantro /143/, Stein /119/, Kondo et Ueda /106/, Malinin /163/, Collepari et Coll. /146/ etc...

L'eau, à la fois réactif et milieu réactionnel, agit immédiatement sur le C_3S par attaque hydrolytique superficielle. Les liaisons $-Si-O-Ca-O-Si-$ se rompent en donnant des groupes silanols qui restent fixés au réseau et des ions Ca^{2+} qui passent en solution. Les résultats de détermination de la composition de la phase C-S-H (tableau N° XII) sont compatibles avec la présence de cette silice superficielle, tout au moins jusqu'à t_M . Ce qui n'exclut pas la formation de germes de C-S-H, mais ceux-ci sont pondéralement négligeables.

L'attaque hydrolytique est favorisée par :

- d'une part, la faculté de pénétration des ions H^+ dans le réseau,
- d'autre part, l'exaltation de la dissociation de l'eau de la couche fixée, sur le grain de C_3S . Fripiat et coll. /164/ ont montré que sur les argiles et les catalyseurs aluminosiliciques, l'eau et les groupements NH_4 de la monocouche adsorbée voyaient leur degré de dissociation s'élever de plusieurs ordres de grandeur. Il en résulte un abaissement de pH qui peut entraîner une certaine solubilisation de la silice au niveau de la monocouche.

L'attaque hydrolytique, bien entendu, s'amorce sur les sites potentiels, là où l'énergie libre d'activation nécessaire est la plus faible. La concentration croissante en ions Ca^{2+} dans la phase aqueuse engendre à partir des silanols la formation d'hydrosilicate calcique. Les molécules ainsi formées s'associent par cooptation en plus d'une étape pour donner des embryons qui, à un certain moment déterminé par l'atteinte d'une taille critique, deviendront des germes. La formation de chaque germe, au droit des sites potentiels entraîne celle de l'interface réactionnel d'où la naissance du centre d'initiation d'attaque du C_3S .

La naissance "in-situ" de la phase C-S-H explique peut être la quasi-absence d'organisation structurale. On sait que, plus une solution-mère est sursaturée, plus les germes sont nombreux et moins ils croissent. Par ailleurs, plus la précipitation est soudaine, moins la cristallinité du précipité est développée. Or, au niveau des centres d'attaque, ces conditions sont réunies : sursaturation en $Ca(OH)_2$ et en silice ainsi que précipitation quasi instantanée du silicate hydraté.

Les lois cinétiques qui s'appliquent aux divers stades du schéma réactionnel sont compatibles avec la loi de germination en fonction puissance. Par ailleurs, les similitudes cinétiques, aux valeurs près des temps qui délimitent les domaines des stades, impliquent l'identité du mécanisme pour les divers systèmes étudiés, à base de C_3S ou de ciment C.P.A.

Afin de systématiser l'analyse, nous avons distingué deux étapes dans notre schéma réactionnel ; l'une relative à l'initiation de l'attaque, l'autre relative à la poursuite de celle-ci. Ce schéma, très simplifié, s'est avéré correct, puisque la continuité qu'il évoque dans l'attaque est une réalité. En effet, c'est le même mécanisme qui est à l'origine de la transformation du silicate calcique hydraulique depuis le contact avec l'eau, jusqu'à la disparition complète du C_3S anhydre.

Ce mécanisme a pu être explicité par l'analyse de l'évolution électrochimique du système constitué par notre modèle expérimental, évolution saisie à son tout début, donc avant que n'interviennent tous les processus perturbateurs liés au développement de l'hydratation. Son expression mathématique est une fonction puissance ayant un exposant "m" positif plus grand que un. On en déduit qu'elle correspond à une germination superficielle en loi puissance : $G = at^m$.

Bien que l'étude des paramètres cinétiques de cette fonction n'ait pas été exhaustive, il apparaît que m est lié à la nature et à l'état du produit anhydre alors que a et t_a , ou t_1 ($t' = t - t_a$), sont liés aux conditions de l'hydratation, notamment à l'influence d'additions, électrolytiques ou non, en solution dans la phase aqueuse.

L'analyse cinétique de la deuxième étape du schéma a porté principalement sur les évolutions thermique et minéralogique. Elle prête à une plus grande difficulté d'interprétation car les courbes qui traduisent ces évolutions sont la résultante de plusieurs processus. Néanmoins, la cinétique hétérogène permet de les interpréter en distinguant deux stades :

- le premier concerne une vitesse d'hydratation régie par une loi d'Avrami-Erofe'ev. On sait que celle-ci implique : l'existence de germes potentiels nombreux ; la nucléation rapide en loi puissance ; la croissance avec recouvrement et l'ingestion des sites potentiels.

- le deuxième concerne une vitesse d'hydratation régie par la progression de l'interface réactionnel. L'interprétation des variations de teneur en C_3S hydraté (donc de d_H) et de teneur en chaux libre d'hydrolyse précipitée conduit à deux expressions différentes de cette vitesse. La différence provient de ce que l'attaque du C_3S qui s'effectue uniformément sur tous les sites potentiels de la surface porte sur des particules assimilables à des sphères, alors que la croissance des cristaux de Portlandite s'effectue en particules discoïdes.

Ces deux stades cinétiques sont compatibles avec le mécanisme de germination en loi puissance, surtout le premier puisque la fonction qui le représente a été établie en posant, comme hypothèse de départ, ce mode de germination. Par ailleurs, la séquence des trois stades cinétiques successifs, à savoir germination, croissance d'abord en loi d'Avrami-Erofe'ev puis en loi à vitesse constante de l'interface se

retrouve dans les divers systèmes que nous avons étudiés, y compris ceux à base de ciment C.P.A. Ce qui nous permet d'affirmer que l'acte fondamental du mécanisme d'hydratation des silicates calciques hydrauliques est une germination superficielle en loi-puissance.

Une conséquence de l'adoption de la thèse d'un mécanisme basé sur ce mode de germination est, que le retard initial à l'hydratation, jusqu'ici attribué à un effet de barrière, résulte du temps de latence nécessaire à l'amorçage de création des centres d'attaque.

II.6 RESUME ET CONCLUSION

=====

Le caractère phénoménologique essentiel de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques est l'évolution dans le temps de celle-ci.

Cette évolution a plusieurs aspects, mécanique, chimico-minéralogique, chimico-physique etc..., mais nous nous sommes limité à l'étude du deuxième et du troisième aspect, c'est-à-dire d'abord à l'évolution des compositions chimique et minéralogique, puis à l'évolution électrochimique et à l'évolution thermique.

Notre idée directrice a été de faire l'approche du mécanisme réactionnel de l'hydratation en s'inspirant des méthodes d'investigation de la cinétique chimique hétérogène. Deux règles ont déterminé la méthodologie adoptée : celle de la simplification du système étudié et celle du suivi en continu des aspects de l'évolution.

La simplification a consisté à se fixer un modèle expérimental permettant la meilleure décomposition de l'évolution en ses stades cinétiques. Une condition essentielle pour y parvenir était de s'affranchir des processus diffusionnels, inhérents à la formation croissante des produits hydratés, qui, très vite, masquent et faussent la marche de la réaction. Après une série d'essais préalables, le modèle expérimental qui a été adopté est une suspension faite de C_3S dispersé dans l'eau distillée dans le rapport $E/L = 15$ et moyennement agitée à raison de 150 tours/minute. La température de conservation ou de mesures est fixée à $30^\circ C$.

Le suivi en continu a été effectué soit par mesures électrochimiques (principalement conductimétriques) soit par mesures thermiques au microcalorimètre isotherme. Les variations de composition chimique de la phase aqueuse et celles de composition minéralogique de la phase solide, ne se prêtant pas aux enregistrements, ont été déterminées par des analyses fréquentes.

Nous avons accordé une place importante à l'étude électrochimique en raison de l'intérêt des renseignements qu'elle donne sur la variation de la composition du milieu aqueux, variation qui, nous l'avons montrée, reflète fidèlement la cinétique d'attaque du C_3S tout au moins dans sa phase initiale. La composition est, en effet, dominée par les ions Ca^{2+} et OH^- provenant de l'hydroxyde de calcium libéré hydrolytiquement molécule par molécule. L'interprétation mathématique de la courbe électro-chimique conduit à une fonction puissance de la forme $G = at^m$, dont les paramètres a , m et t_1 (temps de latence tel que $t' = t - t_1$) sont liés à la réactivité du produit initial et à l'incidence de variations de la composition chimique de la phase aqueuse, notamment par apport de substances minérales ou organiques utilisées comme adjuvants en technologie cimentière. La révélation de cette fonction puissance est capitale pour la compréhension du mécanisme d'hydratation car elle implique une initiation de l'attaque au droit des sites potentiels par un processus de germination superficielle en loi puissance. Autrement dit, l'acte chimique élémentaire provoque d'abord la création d'une nouvelle phase thermodynamiquement stable, en l'occurrence le germe (ou centre d'attaque). Puis, il assure le grossissement de celui-ci en procédant par la cooptation en plus d'une étape* des individus (molécules vraisemblablement) et embryons de l'hydrosilicate calcique formé au niveau de l'interface réactionnel.

Le déroulement de la réaction d'hydratation après la période d'initiation de l'attaque a été suivi par microcalorimétrie et composition minéralogique. La détermination de la composition minéralogique même pour un système aussi simplifié que celui de notre modèle expérimental s'avère très difficile en raison de l'absence de tout caractère spécifique de la phase C-S-H. Néanmoins nous avons pu, grâce aux méthodes d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle, doser très précisément les phases $Ca(OH)_2$ et C_3S anhydre résiduel (à signaler la mise au point d'une méthode originale de dosage par $\mu A.T.D.$) ainsi que la teneur en eau combinée. Ce qui nous a permis d'établir et d'analyser cinétiquement les courbes d'évolution du degré d'hydratation (fraction du C_3S ayant réagi) et de teneur en chaux libre d'hydrolyse, ainsi que la variation de composition de la phase C-S-H.

En fait la composition de la phase C-S-H varie peu dans le temps, tout au moins dès l'instant où elle devient décelable. Elle tend, avec le temps, à se mettre en équilibre avec la concentration en ions Ca^{2+} de la phase aqueuse, d'où la légère décroissance de son rapport molaire C/S. La formule de sa composition finale tourne autour de $C_{1,77} S H_{1,25}$.

* C'est-à-dire, $M_1 + M_1 \rightleftharpoons M_2$, $M_2 + M_1 \rightleftharpoons M_3$, etc...

Les courbes de mesures calorimétriques de variations du degré d'hydratation ainsi que de teneur en chaux précipitée montrent toutes une brusque accélération du phénomène qu'elles représentent, à partir de l'instant du maximum de conductivité ou de pH observé sur les courbes électrochimiques. Cet instant est précisément celui de la précipitation du premier germe de la phase chaux ou portlandite. Le déséquilibre qui en résulte dans la phase aqueuse est sans doute à l'origine de la brusque accélération. Le mécanisme de l'hydratation reste cependant le même, puisqu'un échantillon partiellement hydraté remis en suspension redonne les mêmes caractéristiques évolutives.

L'analyse cinétique de ces courbes met en évidence deux stades successifs caractérisés chacun par une loi de vitesse réactionnelle distincte. Le premier traduit une réaction contrôlée par des germes potentiels nombreux, à croissance rapide suivie de recouvrement et d'ingestion des germes potentiels, pouvant être représentée par la relation d'Avrami-

Erofe'ev : $A_3(\alpha) = \left| -\ln(1-\alpha) \right|^{1/3} = kt'$, α étant le degré d'avancement de la réaction. Signalons que α n'est pas identique mais peu différent, suivant qu'il exprime le degré d'hydratation ou le degré de dégagement de chaleur. Le second stade traduit une réaction contrôlée par la progression de l'interface réactionnel et représentée par une expression de la forme : $R(\alpha) = \left| 1 - (1-\alpha)^n \right| = kt'$, avec $n = 1/3$ pour la courbe thermique et $n = 1/2$ pour la courbe de chaux d'hydrolyse précipitée. La différence des exposants s'explique par une attaque du C_3S s'effectuant sur un mode tridimensionnel alors que la croissance des cristaux de Portlandite s'effectue sur un mode bidimensionnel. Ces deux lois de vitesse confirment, surtout la première, le mécanisme basé sur une germination superficielle impliquant "plus d'une étape".

L'étude cinétique nous a permis de préciser non seulement la nature de l'acte chimique élémentaire, mais aussi le mécanisme du déroulement de l'hydratation.

La lenteur de la formation des centres d'attaque et de leur croissance initiale explique que les manifestations de l'hydratation à très court terme ne soient pas perceptibles. Cette lenteur est causée d'une apparente inertie chimique qui a fait croire qu'un écran formé par les produits hydratés s'opposait à la pénétration de l'eau, donc à la poursuite de l'hydratation (effet de barrière).

Ensuite et ce, à l'instant du début de la précipitation de la Portlandite, la réaction s'emballe en vertu de la loi générale du déplacement de l'équilibre mobile énoncée par le Chatelier. L'hydroxyde de calcium, soit précipite au sein de la phase aqueuse, soit se combine

avec la silice restée localisée au niveau de l'interface réactionnel. Le non-passage en solution de la silice et les conditions de saturation et/ou de sursaturation près du grain anhydre sont sans doute à l'origine de l'état quasi-amorphe de la phase C-S-H.

L'accélération de vitesse de la réaction est assez rapidement entravée par la superposition des processus inhérents à la croissance et à la prolifération des produits transformés : recouvrement des zones d'attaque, ingestion des sites et germes potentiels et enfin dans le cas de systèmes non agités ou faiblement dispersés, diffusion. L'intervention de ces processus, suivant leur plus ou moins grand chevauchement et suivant les conditions expérimentales, règle l'allure cinétique de l'hydratation sans rien modifier en ce qui concerne le mécanisme.

La généralisation de ce point de vue du mécanisme aux autres systèmes de silicates calciques hydrauliques se différenciant par la nature des produits, le rapport E/L que ce soit en suspension ou pâte, l'agitation, la température etc..., se justifie par une allure cinétique des divers aspects de l'évolution absolument semblable à celle relative à notre modèle expérimental. Seules, les durées des diverses manifestations définissant les stades cinétiques sont modifiées, parfois au point de ne plus être détectées. C'est d'ailleurs pourquoi dans ce qui précède nous n'avons pas précisé les limites en temps des domaines d'application de chaque loi de vitesse. La similitude d'allure a une autre conséquence ; elle nous confirme la validité du modèle expérimental adopté, conséquence importante puisque certains pensent que l'hydratation de pâtes et celle de suspensions relèvent d'un mécanisme différent.

Toute l'originalité de ce travail et, partant, de la théorie du mécanisme présenté ci-dessus repose sur la germination superficielle en loi puissance. A vrai dire Tenoutasse et De Donder /108/ avaient suggéré cette thèse de la germination par la simple concordance de la transformée, en coordonnées adéquates, des courbes de mesures calorimétriques avec les courbes de référence Sharp /152/ établies pour les diverses fonctions caractéristiques en cinétique chimique hétérogène. Ils déduisaient le mode de germination d'un phénomène global répondant à une loi d'Avrami-Erofe'ev. La méthode de mesures électrochimiques conjuguée avec le choix d'un modèle expérimental approprié nous a permis d'isoler le stade des processus de germination de ceux des autres processus qui, dans un phénomène global, lui sont superposés. Nous avons d'autant mieux réussi à isoler ce stade de germination pure que l'hydratation a pu être suivie dès la mise en présence d'eau et, ce, avec une échelle temps suffisamment dilatée (grâce à la dilution optimale de la suspension).

C'est donc expérimentalement que nous avons explicité un mécanisme d'hydratation basé sur une germination superficielle dont nous avons précisé le mode en fonction puissance et dont nous avons montré le rôle dans l'enchaînement des processus cinétiques successifs.

C H A P I T R E I I I

MICROTEXTURE DES PÂTES DURCIES

III.1 CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES DES PÂTES DURCIES

Les silicates calciques hydrauliques et les ciments Portland donnent au terme de leur hydratation, un matériau solide qui est en quelque sorte une roche artificielle. Cette roche nous l'appelons, dans ce qui suit, pâte durcie.

Au cours du durcissement, stade de l'évolution de l'hydratation dont nous n'avons pratiquement pas parlé au Chapitre II, les résistances mécanique et chimique s'améliorent progressivement. La formation lente mais continue des produits d'hydrolyse partielle des silicates calciques hydrauliques assure le remplissage des vides interstitiels laissés par les grains anhydres. On comprend qu'il y ait à la fois consolidation du système initialement pulvérulent, d'où *résistance mécanique*, et restriction des transports internes d'eau et autres agents d'altération, d'où *résistance chimique*.

Cependant la pâte de ciment Portland est rarement utilisée telle quelle, mais en mélange avec des granulats inertes tels que sables et cailloux pour donner des mortiers et bétons. Elle intervient alors par deux propriétés essentielles :

- la *cohésion* qui détermine la résistance aux efforts de traction,
- l'*aptitude à lier* qui détermine l'adhérence aux granulats.

La pâte durcie, malgré son apparence monolithique, n'est pas un matériau homogène et plein. C'est un système complexe renfermant :

- des "vides" remplis d'air. Cette porosité confère une certaine *perméabilité* à l'air et à l'eau.

- de l'eau. Une dessiccation ou au contraire une imbibition modifient la *stabilité volumique* par retrait ou gonflement, ainsi que la résistance mécanique.
- une matrice solide comprenant des minéraux divers. Cette diversité subsiste même dans le cas d'une pâte dite monominérale, c'est-à-dire préparée à partir d'un seul constituant anhydre. Pour une pâte de C_3S , par exemple, on trouve en coexistence du C_3S anhydre, du gel d'hydrosilicate calcique (C-S-H) et de la portlandite (ou phase chaux ou encore C-H).

Du fait de cette hétérogénéité à l'échelle microscopique, on ne peut concevoir de fonction liante sans qu'à nouveau interviennent la cohésion et l'adhérence. Il en résulte que la pâte durcie est un édifice minéral qui possède nécessairement une texture.

III.2 PROBLEMES LIES A LA CONNAISSANCE DE LA MICROT texture -

=====

SOLUTIONS ENVISAGEES.

=====

III.21 GENERALITES SUR LA MICROT texture

La texture est un concept bien précis qui définit l'organisation de la matière solide au niveau du grain ou de la particule élémentaire. Le mot structure, souvent utilisé pour désigner la texture, concerne plus exactement l'organisation de la matière au niveau des atomes, ions et, à la rigueur, molécules.

Etudier la texture c'est décrire l'arrangement des grains de matière (avec corrolairement celui des pores et autres vides) et les relations existant entre les diverses phases en présence. Cette description peut se faire de plusieurs manières, mais le plus généralement en considérant les caractéristiques suivantes :

- la surface spécifique (surface développée des particules rapportée à l'unité de masse de matière),
- la porosité (ou indice des vides) et le spectre de pores (ou histogramme de distribution des tailles de pores),
- la morphologie des particules.

Etant donné l'échelle à laquelle se situe la dimension des pores des pâtes durcies, nous parlerons dans ce qui suit, de microporosité et par suite de microtexture.

III.22 POINT DES CONNAISSANCES

On admet généralement qu'une pâte durcie est un "gel de ciment" plus ou moins traversé par un réseau de capillaires et autres espaces "vides".

Le gel de ciment est lui-même poreux, mais sa porosité est un peu particulière. Elle est, en effet, déterminée par les micro-espaces occupés par une eau à la fois non combinée et non évaporable dans les conditions du séchage D (voir § II.43). Powers /165/ a estimé que l'indice des vides correspondant à ces micropores ne peut jamais être inférieur à 28 % du volume du gel.

De nombreuses études ont porté sur la porosité, notamment en ce qui concerne la distribution en volume et en surface des micropores. Les auteurs se sont toujours heurtés à de grandes difficultés inhérentes à la nature de la pâte. L'une des principales est due à la nécessité de chasser l'eau des pores sans dégrader la texture, voire aussi sans dégrader la structure.

L'obtention des spectres de pores pose le problème du choix de la technique de mesures.

La porosimétrie à mercure est mal adaptée puisqu'elle implique une intrusion du mercure sous une pression considérable, jusqu'à $40 \cdot 10^7 \text{ N.m}^{-2}$, pour atteindre les micropores. Outre la difficulté d'obtenir de telles pressions, il faut tenir compte de la destruction partielle de la texture que celles-ci provoquent. Les résultats publiés ne font état que d'une distribution de pores relativement gros (de 100 à 1000 Å) /166/.

Les méthodes basées sur la condensation capillaire de Pierce, Cranston et Inkley sont mieux adaptées, mais la relation de Kelvin, sur laquelle elles s'appuient, n'est plus valable lorsque les pores ont des diamètres inférieurs à 30 Å, ce qui est le cas pour le "gel de ciment". L'équipe américaine animée par Brunauer a levé la difficulté en interprétant les isothermes d'adsorption à l'aide de la méthode "t" de De Boer. Les volumes gazeux adsorbés à diverses pressions relatives p/p_0 sont comparés aux valeurs "t" ou épaisseur statistique du gaz adsorbé par un matériau inorganique non poreux. Par ce procédé, l'équipe a établi une répartition de pores généralement monomodale (autour de 10 Å) et quelquefois bimodale (autour de 10 Å et 50 Å) /167/.

La diffusion centrale de rayons X (dite aussi diffusion aux petits angles) a permis à Lachaud /168/ d'attribuer les différences de densité dans le spectre d'une pâte d'alite à des pores de diamètres de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms, recoupant ainsi les résultats précédents.

Plus grande encore que pour la répartition dimensionnelle des pores, est la difficulté de résoudre le problème de détermination de la surface spécifique. En effet, les mesures effectuées par la méthode de B.E.T. conduisent à des résultats fortement divergents suivant le gaz utilisé. Nous avons nous-même trouvé un rapport de l'ordre de 8 entre la surface spécifique d'une pâte de ciment calculée à partir de l'adsorption de vapeur d'eau et celle calculée à partir de l'adsorption d'azote. Ce rapport peut parfois dépasser 20 /169/.

Les divergences sont attribuées à la forme des pores, laquelle favorise plus ou moins l'adsorption. A ce sujet, une vive controverse oppose depuis près de trois ans l'équipe de Brunauer /170/ et celle de Feldman /171/. Pour la première, les pores sont en forme de bouteille d'encre, c'est-à-dire col étroit et corps large. Pour la seconde, ils sont principalement sous forme d'espaces interfoliaires. La plus ou moins grande étroitesse des cols réglerait l'accessibilité des pores. Les molécules d'azote (diamètre de l'ordre de 4,05 à 4,3 Å) ne pourraient entrer alors que celles de vapeur d'eau (diamètre de l'ordre de 3,25 Å) pourraient passer aisément. En outre, ces dernières ont l'avantage d'avoir un moment dipolaire élevé, (celles d'azote n'ont qu'un moment quadrupolaire) et une vitesse de diffusion plus de cinquante fois plus grande (en raison de ce que l'adsorption a lieu à 77°K pour l'azote). On comprend qu'elles aient la possibilité de s'insérer entre les feuillets du gel de ciment ou de C-S-H.

Par ailleurs, Feldmann et coll. obtiennent des courbes d'isothermes d'adsorption et de désorption présentant des boucles d'hystérésis. Brunauer estime que ces boucles n'apparaissent pas quand l'essai est réalisé dans des conditions expérimentales bien définies. Or, Rouquerol et coll. /172/ ont montré que les solides à texture feuilletée ou lamellaire pouvaient, en l'absence de porosité permettant une condensation capillaire, donner une certaine hystérésis au cours des cycles adsorption-désorption.

A titre d'information, nous donnons quelques indications relatives à la phase C-S-H au sein des pâtes de C_3S , C_2S_β et de C.P.A., indications relevées dans les publications les plus récentes.

Sa surface spécifique est généralement de l'ordre de $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Les espaces interfoliaires ne se ferment pas irréversiblement, donc pas de collapsus définitif, sous l'effet du séchage "D" /171 et 173/ en dépit de l'affirmation contraire de Brunauer. Leur ouverture correspondrait à un rayon hydraulique de $2,2 \text{ \AA}$ (soit un espacement réel de $4,4 \text{ \AA}$) /171/.

Les pores auraient des rayons hydrauliques de $5 \text{ à } 10 \text{ \AA}$ /174/ et leur col serait plus ouvert dans le cas de pâte de C_3S que dans celui de pâte de C_2S_β /169b/.

III.23 DIRECTIONS D'ETUDES

Les connaissances sur la microtexture sont donc loin d'être complètes, surtout que pour deux des paramètres descriptifs les plus importants, porosité et surface spécifique, les divergences entre auteurs sont importantes.

Il est à noter que l'état actuel de ces connaissances amène à se poser la question : la pâte durcie est-elle un solide du type poreux ou du type divisé ?

Si la pâte est du type solide poreux, on pourrait alors la considérer comme étant formée d'une trame réticulée de matière solide. Celle-ci se formerait par croissance cristalline ou par polymérisation en laissant des espaces vides, interconnectés ou occlus.

Si la pâte est du type solide divisé, les grains seraient alors réunis entre eux, soit par des liens matériels (ponts solides ou liquides), soit par des forces d'attraction.

On voit donc que la réponse à la question du type de solide peut être donnée en envisageant l'étude de la microtexture sous l'angle des liaisons afin d'en préciser leur nature, matérielle ou énergétique. Cette étude est, en fait, celle de l'approche de l'origine de la cohésion.

Nous n'avons pas cherché à aborder de front le problème de la cohésion. Pour ce faire, il aurait fallu au minimum entreprendre des séries de mesures de résistance mécanique des pâtes.

Nous avons préféré, puisque nous disposions d'un ensemble de moyens d'investigation physique et physico-chimique (voir Chapitre I),

sélectionner et regrouper les divers résultats obtenus sur les pâtes durcies de façon à les faire intervenir dans la description de la microtexture et, par suite, de les utiliser en vue de la compréhension de la cohérence résultant de celle-ci.

Notre travail n'est donc pas caractérisé par une étude systématique mais par trois directions d'investigation :

- étude de la morphologie, par la microscopie électronique,
- étude des propriétés diélectriques,
- étude de la distribution de l'eau par un ensemble de méthodes comprenant entre autres les analyses thermiques, la spectrométrie infra-rouge, la résonance magnétique nucléaire, la gravimétrie à la balance Mac Bain, etc...

III.3 ETUDE PAR LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

III.31 OBJECTIFS ET GENERALITES

La microscopie électronique peut nous apporter des informations relatives à la microtexture en nous précisant :

- la morphologie des particules : forme, aspect, habitus, dimension, etc...
- les liaisons et l'agencement de ces particules.

En outre, grâce à la technique complémentaire de microdiffraction électronique, elle permet d'identifier et de renseigner éventuellement sur la structure des corps cristallisés.

La visualisation de la matière à l'échelle de la centaine d'Angströms exige d'une part certaines précautions notamment pour ce qui concerne la préparation des échantillons et d'autre part, une grande prudence dans l'interprétation. Nous en donnons les raisons ci-après :

- Les hydrates des pâtes sont particulièrement sensibles aux effets déshydratants du vide (qui règne dans la colonne du microscope) et de l'échauffement (dû aux impacts des électrons) qui peut atteindre quelques centaines de degrés Celsius ,

- L'hydroxyde de calcium et la phase C-S-H sont particulièrement sujets à la carbonatation (des gouttelettes de vapeur d'huile de pompe à vide brûlent dans le faisceau d'électrons avec l'oxygène résiduel pour donner du CO₂).

En complément des indications données au § I.26 sur l'appareillage et les techniques utilisés, nous ajoutons que les inconvénients ci-dessus ont eu leurs effets limités par l'emploi d'une platine anti-contaminante, refroidie à l'air liquide.

Nous croyons utile de préciser l'acception de certains des termes utilisés dans ce qui suit pour décrire les aspects observés, utilité d'autant plus grande que la description est malaisée par suite de l'absence de formes simples et régulières dans nos échantillons :

- *grain* : plus petite parcelle de matière isolable par un moyen physique quelconque.
- *particule* : petite parcelle de produit de néoformation (généralement issue du grain),
- *microfeuil* : particule lamellaire ou micro-fragment de pellicule.
- *fibres* : particule aciculaire souple (s'oppose à aiguille).
- *habitus* : forme extérieure (ou silhouette) des grains ou des particules, qu'ils soient isolés ou assemblés.
- *faciès* : aspect de la face observée du grain ou de la particule ; donc rend compte de détails de texture interne, voire de structure.

III.32 · POINT DES TRAVAUX RECENTS

On peut considérer que le point des travaux relatifs aux ciments et à ses constituants examinés en microscopie électronique à transmission a été fait par Grudemo en 1965 /175/. On assiste depuis quelques années à leur reprise et ce, avec un véritable engouement, dû à la mise en service des microscopes à balayage /176 à 185/. Ceux-ci ont le grand avantage de permettre l'observation directe de la texture, donc sans l'intermédiaire de répliques qui sont des reproductions assez peu fidèles.

La pâte durcie de ciment Portland est généralement décrite comme étant une matrice de substance crypto-cristalline dans laquelle on reconnaît quelques particules nettement cristallisées : aiguilles d'ettringite $C_3A \cdot H$ et plaquettes hexagonales de $C_4A \cdot Hy$ ou de $C \cdot H$. Celle d'un silicate calcique, bien que moins complexe, présente encore une grande variété d'habitats pour les phases C-S-H et C H.

La variété des habitats pour la seule phase C-S-H ne peut être mieux illustrée qu'en énumérant les termes utilisés par les auteurs : fils, fibres, bâtonnets, aiguilles, rubans, cigares, roseaux, lanières, tubes, colonnes, pellicules déchiquetées, feuilles enroulées, arborescences, duvets cristallins, etc... Cette abondance de termes ne correspond pas seulement à une difficulté de description, mais aussi à une pluralité manifeste des aspects.

Donc en dépit des moyens utilisés, tant en ce qui concerne la puissance (ou la finesse suivant le cas) d'investigation que les astuces opératoires, il n'est pas encore possible de définir l'habitat type du C-S-H. Cette carence est telle que récemment Ciach et Gillott /188a/ ont cru devoir lui attribuer une forme de plaquette pseudo-hexagonale dont le faciès présente des fibres disposées triangulairement dans une substance amorphe. Or ces plaquettes, comme nous le verrons plus loin, sont indiscutablement constituées de portlandite.

La raison de la carence n'est pas seulement due à la multiplicité des aspects qui rend l'identification quasiment impossible au sein d'une pâte de Portland, mais aussi à l'absence de structure ou, à la rigueur, à la très faible organisation cristalline des particules, d'où également l'impuissance de la micro-diffraction cristalline.

III.33 RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'ensemble de nos observations a fait l'objet d'un rapport de recherches et de deux publications /176, a, b, c/. Nous n'avons retenu ici que les résultats essentiels susceptibles d'éclairer le problème de la microtexture.

III.331 Examens par transmission

III.331.1 Phase des silicates calciques hydratés

Les photographies de la planche I donnent une représentation des principaux types d'hydrosilicates formés à température ambiante. Comme indiqué au § I.122.1, C-S-H (I) et C-S-H (II) sont des produits

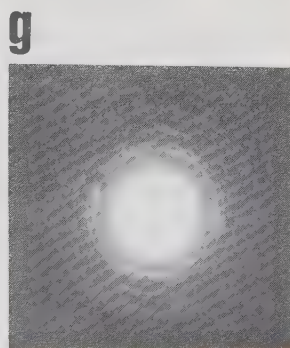
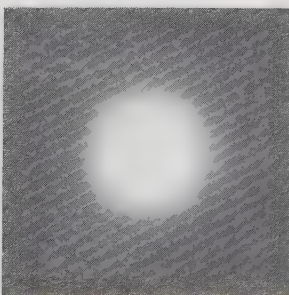
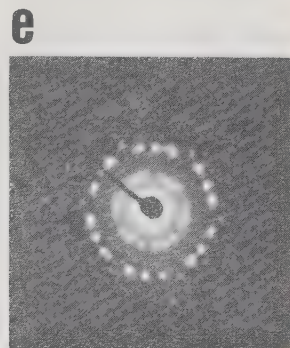
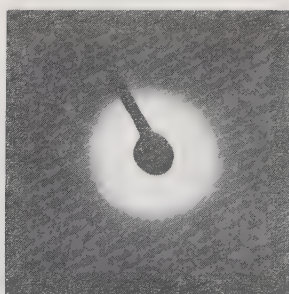


PLANCHE I : Observations au microscope électronique à transmission.
PHASES C-S-H

- I a — aspect type de C-S-H (I)
- I b — aspect type de C-S-H (II)
- I c — aspect type du gel C-S-H
- I d, e, f, g — spectres de microdiffraction de composés C-S-H
(d correspond à a, e à b et f + g à c)

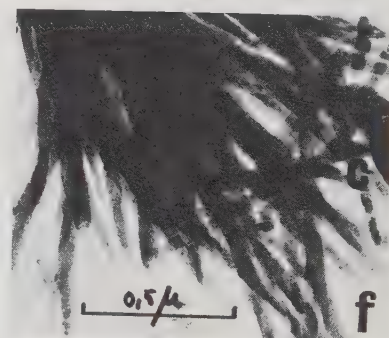
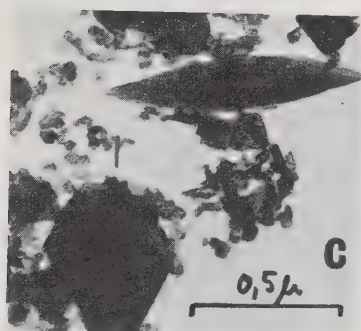
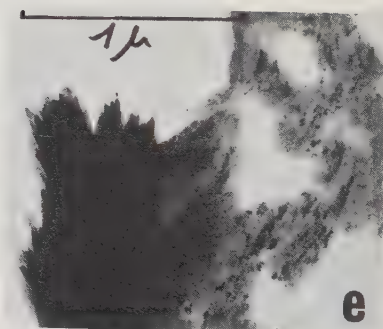
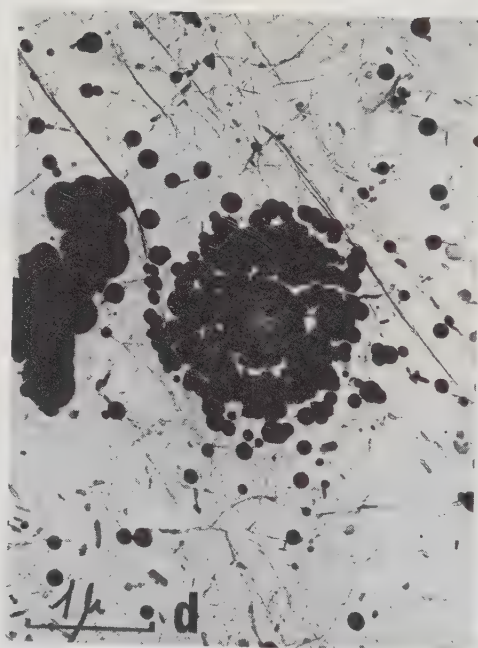
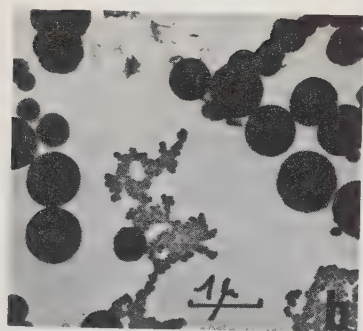
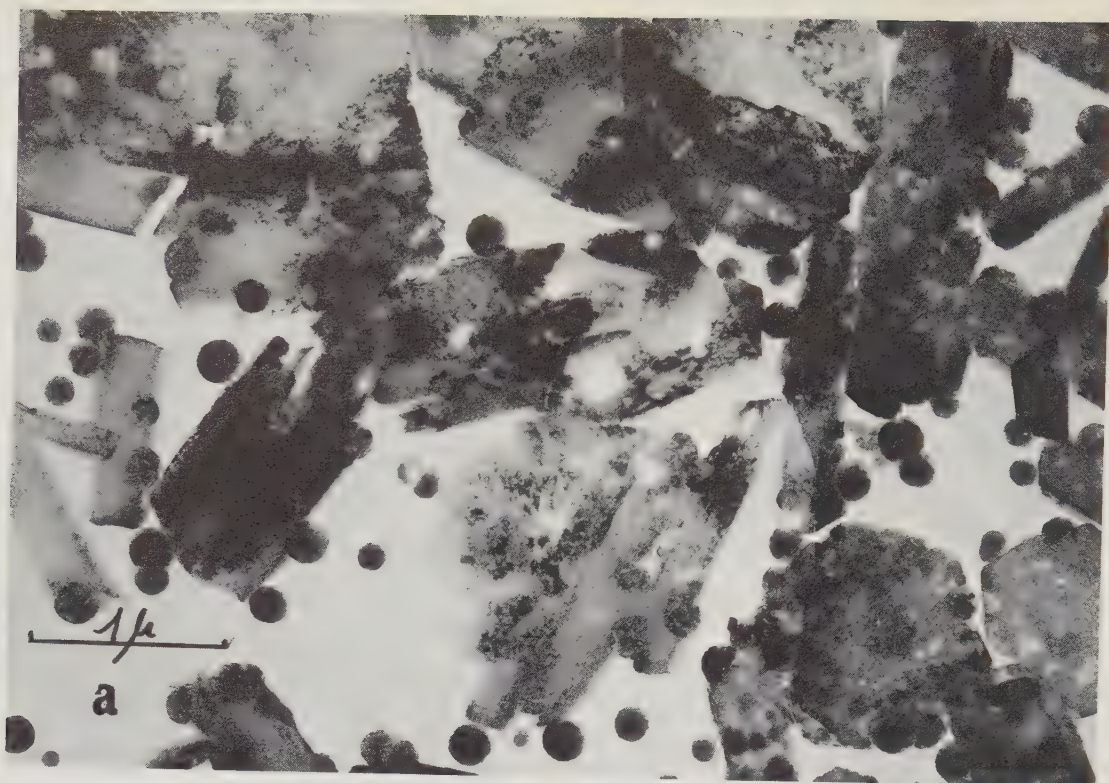


PLANCHE II : Observations au microscope électronique à transmission.
PHASE C-H (ou Ca(OH)_2)

II a — Plaquettes en cours de formation dans une suspension aqueuse de C_3S

II b, II c, II d, II e, II f — aspects divers de la phase chaux dans des suspensions ou pâtes non encore durcies de silicates calciques ou de clinker Portland

de synthèse formés dans des solutions de richesse en Ca(OH)_2 différentes.

La particule de C-S-H (I) de la photo Ia, a un rapport C/S de l'ordre de 1. Elle a l'aspect d'un morceau de gaze fripée.

Les particules de la photo Ib correspondent à un gel ayant $\text{C/S} = 1,74$. De par leur forme en fuseau ou en gerbe de blé ou encore en cigare, elles sont considérées comme caractéristiques de C-S-H (II).

Ces habitus se retrouvent pour une suspension diluée de C_3S , mais avec une fréquence bien moindre pour les "morceaux de gaze fripée" (photo Ic).

Les spectres de microdiffraction de ces particules, même lorsqu'elles sont bien cristallisées et bien isolées (par le dispositif de cadrage de l'aire choisie) restent difficiles à déchiffrer. Ils sont généralement constitués d'un halo diffus correspondant à des distances réticulaires "d" comprises entre 2,8 et 3,1 Å et, dans le cas de bâtonnets, de deux tâches symétriques correspondant à $d = 1,82$ Å. Le halo est plus ou moins élargi par la superposition du "halo de la chaux amorphe" vers 2,8 Å et du "halo du carbone (utilisé pour le support-échantillon)" vers 3,1 Å.

III.331.2 Phase portlandite

L'hydroxyde de calcium cristallise normalement en paillettes hexagonales. La portlandite, par contre, présente une pluralité d'habitats. La planche II montre quelques uns des habitats : globules, paillettes polygonales, parfois hexagones réguliers, barbes, filaments, polyèdres plus ou moins prismatiques, etc... Les globules, souvent assemblés en chaînes micellaires ont des diamètres compris entre 0,1 et 0,8 μm . Leur grosseur semblerait dépendre des conditions de sursaturation (plus elle est élevée, plus la grosseur est faible).

La photo IIa est particulièrement intéressante puisqu'elle montre le passage de l'état globulaire, donc amorphe, à l'état cristallin. Les globules s'accroissent comme pour une "phagocytose" en donnant naissance à une paillette hexagonale dont la régularité est parfois très grande.

Les spectres de microdiffraction sont généralement aisés à déchiffrer bien que souvent les anneaux soient élargis et diffus. La photo Ia de la planche I donne le spectre de Ca(OH)_2 bien cristallisé, alors que la plage concernée (partie translucide en bas à droite du cliché Ic) ne révèle pas la présence de cristaux. La répétition de ce fait, c'est-à-dire la constance d'anneaux de chaux sur toutes les plages examinées, même lorsqu'aucun cristal n'est visible, nous conduit à conclure que la portlandite est étroitement mêlée à la phase C-S-H.

III.331.3 Suspensions aqueuses

Les planches III et IV correspondent respectivement à des suspensions de C_3S , d'alite et de clinkers et ciments Portland.

La similitude de certaines plages est manifeste avec celles montrées sur la planche I. On y retrouve : bâtonnets, fines lamelles, rouleaux souvent fuselés, etc... Dans le cas de suspensions de ciment, on y voit en outre des plaquettes hexagonales d'aluminates calciques et de grosses aiguilles d'ettringite.

II.331.4 Pâtes en cours de durcissement et pâtes durcies

Les vues de la planche V se rapportent à des pâtes de C_3S , C_2S_β et C.P.A. à divers stades de leur évolution.

La photo Va correspond à une pâte de C_3S , encore jeune (24 heures d'hydratation), qui a pu être désagrégée par l'acétone avant mise en suspension dans le dichloroéthane. On y voit en particulier, des microfibrilles de C-S-H enroulés ou repliés et des chaînes de micelles de C H.

Les photos Vb à Vd ont été prises après destruction de la texture par l'éthylène-glycol, lequel dissout la chaux. On y relève les mêmes habitus de la phase C-S-H que pour les suspensions, avec toutefois une prédominance des lamelles partiellement enroulées ou torsadées. Les spectres de microdiffraction, même dans le cas de la pâte de C_2S_β hydratée pendant 5 ans restent constitués de halos diffus comme précédemment décrits.

III.332 Examens par réflexion

Grâce à sa grande profondeur de champ, le microscope électronique à balayage permet de se faire une représentation spatiale de la disposition des grains dans une pâte durcie. Les préparations que nous avons examinées (voir planche VI) n'ont pas été préalablement polies, afin de ne pas créer d'artefacts.

Les photos VIa et VIb sont relatives à une pâte de C_3S âgée d'un mois. La première, prise au grossissement 12.000, montre une juxtaposition de masses, les unes plus ou moins sphériques, les autres pratiquement prismatiques. La seconde est une vue détaillée (grossissement 80.000) de la surface d'une des masses sphériques. On y voit des villosités superficielles qui donnent à ces masses l'apparence de boules de chrysanthème. Les villosités sont à rapprocher des lamelles torsadées ou repliées observées par transmission (photos, Ic, IIId, IVb et d). Elles sont indiscutablement constituées de lamelles de C-S-H. L'absence sur l'image de grains de C_3S anhydre montre bien que la majeure partie des boules est constituée d'un noyau anhydre entouré d'une couche d'hydrates, dont l'épaisseur varie avec le degré d'hydratation.

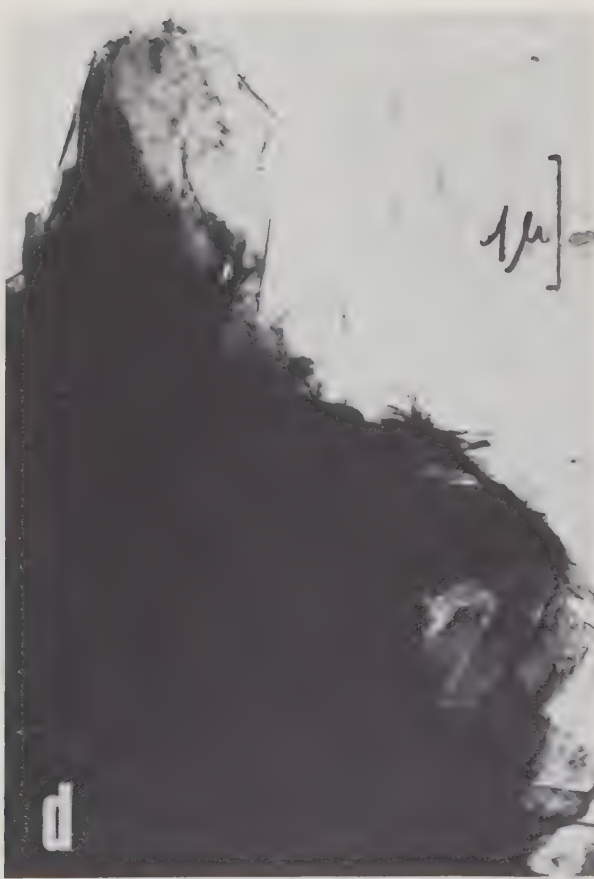
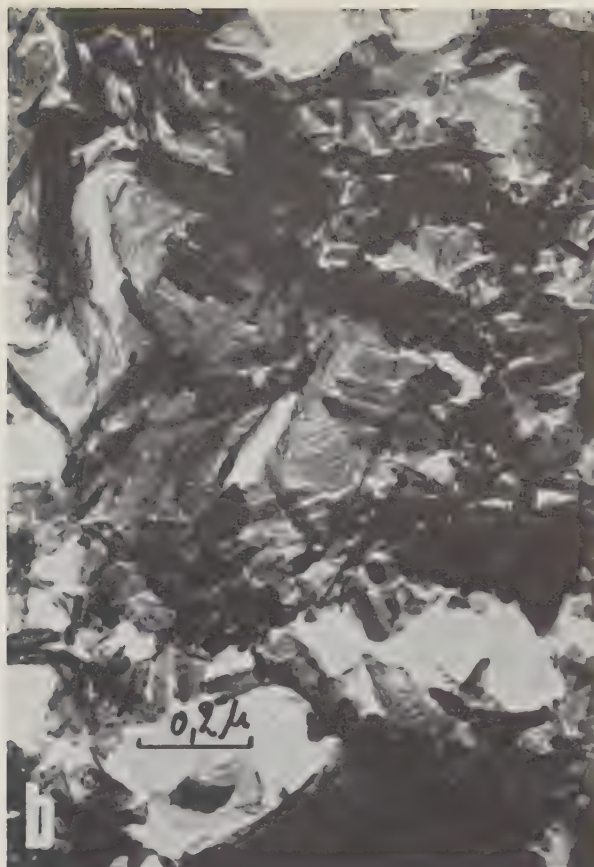


PLANCHE III : Observations au microscope électronique à transmission.
SUSPENSIONS AQUEUSES DE C_3S et ALITE

III a — C_3S ; E/L = 20 ; après 12 jours d'hydratation

III b — même préparation ; particules tubulaires de C-S-H sur
plaquettes ou plages de CH

III c — C_3S ; E/L = 15 ; après 4 heures

III d — alite ; E/L = 10 ; après 3 jours



PLANCHE IV : Observations au microscope électronique à transmission.
PHASES C-S-H DANS LES SUSPENSIONS DE CLINKERS ET CEMENTS PORTLAND

- IV a — CPA ; $E/L = 10$; après 3 jours - vue d'ensemble ,
touffes de C-S-H, globules de C-H, aiguilles de C-S-A-H (ettringite)
IV b — même préparation ; détail des touffes de C-S-H
IV c — même préparation ; fragments pelliculaires très déliés de C-S-H
IV d — clinker ; $E/L = 10$; après 6 jours

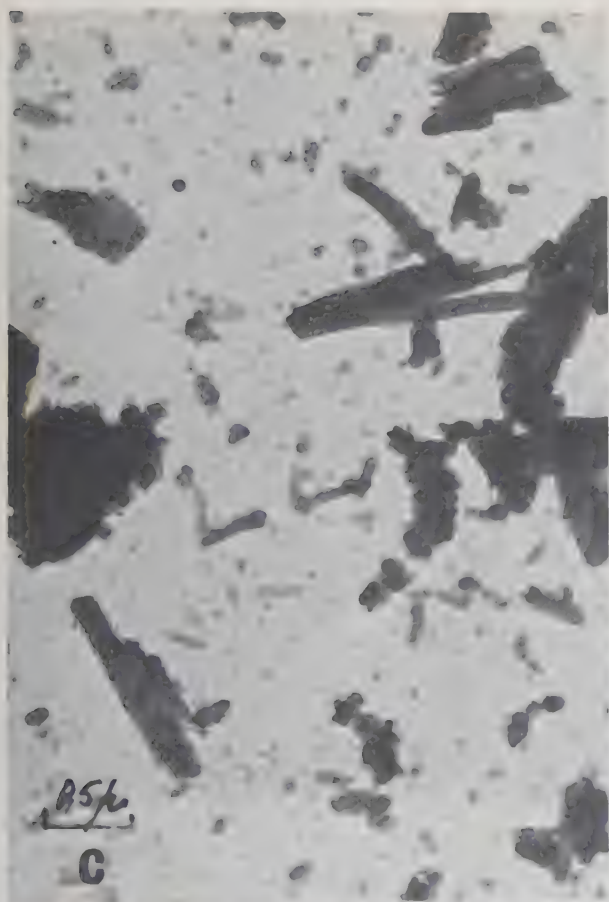
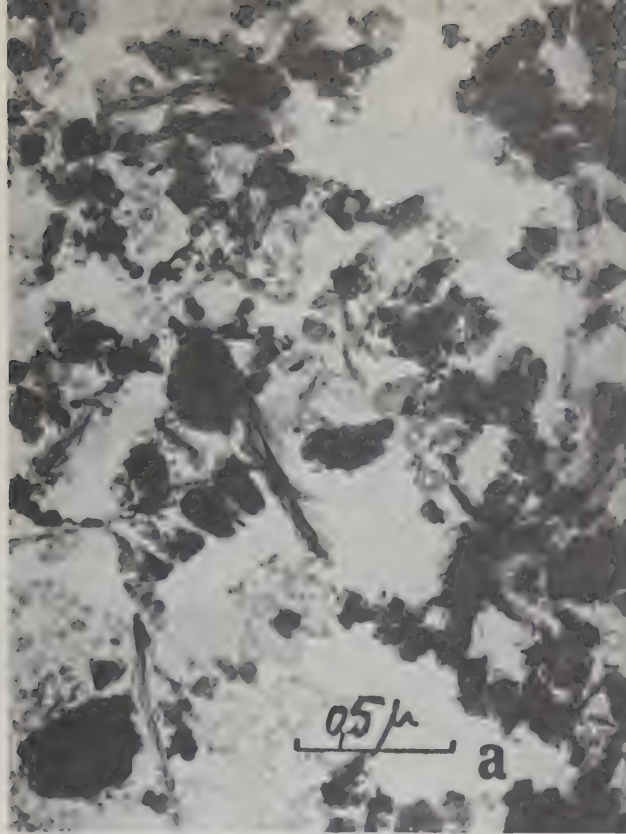


PLANCHE V : Observations au microscope électronique à transmission.
PHASES C-S-H DANS LES PATES DURCIES

- V a — C_3S ; $E/L = 1$; après 24 heures - feuillets de C-S-H plus ou moins enroulés et chaînes de globules de CH
- V b — C_3S ; $E/L = 1$; après 15 jours - phase C-S-H révélée par désagrégation dans l'éthylène glycol
- V c — C_2S ; $E/L = 1$; après 5 ans - phase C-S-H révélée par désagrégation dans l'éthylène glycol
- V d — CPA ; $E/L = 0,5$; après 7 mois - phase C-S-H révélée par désagrégation dans l'éthylène glycol

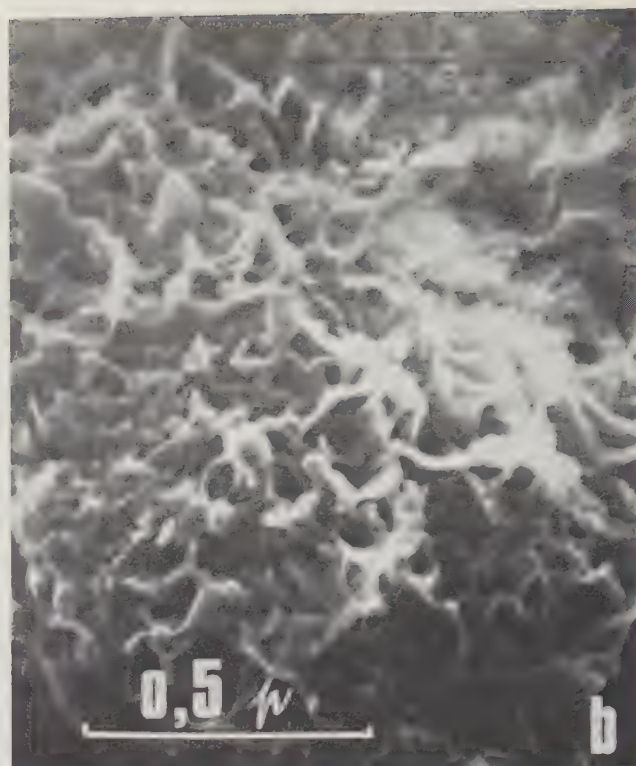


PLANCHE VI : Observations au microscope électronique à balayage.

VI a – C_3S ; $E/L = 1$; après 1 mois

VI b – même préparation ; détail

VI c – CPA $E/L = 0,5$; après 4 heures

VI d – même préparation ; après 5 ans

Les masses prismatiques (photo VIa) sont des paquets de paillettes de chaux. Dans d'autres plages examinées pour lesquelles les prismes sont posés sur leur tranche, l'empilement des paillettes est très aisément reconnaissable par l'aspect strié.

Les photos VIc et VId concernent des échantillons de ciment Portland hydraté. La première est prise après quatre heures d'hydratation ; des plaquettes de chaux et des aiguilles d'ettringite y sont visibles. La seconde correspond à une pâte durcie pendant cinq ans. Elle ne présente pas de particules identifiables, excepté, au centre de l'image, quelques plaquettes de C H d'ailleurs mal dégagées d'un magma d'apparence spongieuse.

III.34 INTERPRETATION ET DISCUSSION

Nous ne faisons pas dans le cadre de ce mémoire une étude exhaustive mais seulement trois analyses ayant trait à la morphologie de C-S-H, à celle de C H et à la texturation des pâtes.

III.341 Habitus fibreux ou lamellaire de la particule élémentaire de C-S-H ?

Les partisans de l'habitus fibreux sont nombreux. Nous n'en citons que quelques uns /186 à 190/. Richartz /187b/ constate que l'hydratation des silicates calciques donne des hydrates filamenteux dont la longueur décroît avec le temps d'hydratation. Williamson /179/ considère que les grains de C_3S s'hydratent en formant une zone corticale constituée de colonnes hérissées perpendiculairement à la surface de l'anhydre. Ciach et coll. /188/, ainsi que nous l'avons vu, affirment que les particules élémentaires sont des fibres, lesquelles, par leur disposition suivant des angles de 60° et par leur "encollage" dû à une substance amorphe, formeraient des plaquettes hexagonales.

Les partisans de l'habitus lamellaire sont non moins nombreux que les précédents. Notons que cet habitus n'exclut pas la possibilité d'un enroulement lequel serait attribué, soit comme pour l'halloysite ou la jennite à un effet de déshydratation sous le bombardement d'électrons /187a, 41b/, soit à une répartition asymétrique des défauts sur les faces cristallines /183/. Par contre, d'après Copeland et coll. /59/, la substitution d'ions dans le réseau (notamment par SO_4^{2-}) inhiberait l'enroulement.

A partir de notre propre expérimentation et compte tenu d'une analyse critique des divers travaux publiés récemment, nous considérons que l'habitus de la particule élémentaire de C-S-H est du type lamellaire.

Les microfeuils, dont la plus grande dimension n'excède jamais $1\text{ }\mu\text{m}$ et dont l'épaisseur est de l'ordre de la trentaine d'Angströms, ne s'observent bien que lorsqu'ils sont isolés. Dans ce cas, soit ils ont été formés directement à partir de la solution sursaturée, soit ils se sont détachés de la périphérie des grains de C_3S . Ils sont rarement planaires et ont une tendance très accusée à l'enroulement (deux à trois recouvrements au plus) ou au repliement sur eux-mêmes. Pendant longtemps, leur projection en rouleaux, fibres et même aiguilles sur l'image observée ont focalisé l'attention des chercheurs, notamment parce qu'elle suggérerait une cohésion due à un feutrage d'aiguilles. Il est vrai que l'observation par transmission interdisait toute résolution dans les amas de particules.

Nous ne pensons pas que ces lamelles, même plus ou moins enroulées en pseudo-fibres, puissent s'organiser pour former des plaquettes comme le prétendent Ciach et coll. Une désagrégation de la pâte par l'éthylène-glycol fait disparaître les plaquettes. Or l'éthylène-glycol est un solvant relativement sélectif de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les auteurs cités ont également utilisé ce solvant mais en attaque superficielle et non dans la masse ; les plaquettes sous-jacentes non atteintes par le glycol peuvent alors subsister dans la préparation examinée. Par ailleurs, la microdiffraction électronique, donne pour ces plaquettes les spectres de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bien cristallisé. De leur côté, Lawrence et Young (180/ utilisant un microscope électronique à balayage équipé d'un analyseur à microsonde ont identifié les plaquettes comme étant effectivement de la portlandite.

Les observations par balayage ont mis l'éclairage non plus sur les particules elles-mêmes, mais sur l'agglomération de celles-ci en masses sphériques. Chaque masse est effectivement constituée de microfeuils de C-S-H. A la périphérie, ils sont parfaitement reconnaissables parce qu'ils ont eu la possibilité de se "déployer" dans les espaces interstitiels. A l'intérieur, ils constituent également la zone hydratée, ce que nous avons pu constater par observation en transmission, après désagrégation des boules à l'aide du traitement à l'éthylène-glycol. Ils ont connu un développement moindre que ceux de la périphérie en raison de leur formation topochimique (voir Chapitre II) au sein du grain, donc dans des espaces très confinés. Lawrence et Young, déjà cités, qui ont examiné par réflexion les surfaces de fracture des grains de C_3S hydraté, n'ont pu les reconnaître à cause de la faiblesse de résolution en réflexion. Cependant, l'existence même de plages, devenant progressivement de moins en moins résolubles quand on pénètre de l'extérieur dans la zone hydratée, confirme notre point de vue. Ajoutons que, si ces auteurs n'ont pas observé de frontière entre la zone corticale à villosités et le magma hydraté, ils en ont observé une très nette entre ce magma et le noyau de C_3S resté anhydre.

Enfin, Hale et Brown /190/ appuient la thèse de l'habitus lamellaire par leurs observations en transmission sous une très grande tension d'accélération des électrons (500 à 1.000 KV). En effet, ils ont mis en évidence dans les pâtes de ciment Portland, de fines lamelles ayant 20 à 2000 Å de dimension maximale et une vingtaine d'Angströms d'épaisseur.

III.342 Polymorphisme de la portlandite

Alors que pour C-S-H le polymorphisme est plus apparent que réel, pour C H la diversité de formes correspond à une gradation de la structure qui va de l'état amorphe à celui parfaitement cristallin.

Les paillettes hexagonales, qui sont la forme normale de Ca(OH)_2 , sont d'autant plus grandes et plus nombreuses que leur croissance n'a pas subi d'empêchements stériques. Elles ont vraisemblablement cristallisé à partir de la chaux en solution dans la phase aqueuse et ce, au jeune âge de la pâte. Au fur et à mesure que le volume des espaces intergranulaires se réduit par suite de la formation des produits d'hydratation, la croissance des paillettes est de plus en plus perturbée. Il en est de même de leur empilement. Autrement dit, la morphologie et l'agencement des particules s'adaptent à l'espace dont ils disposent. Cette cristallisation à l'extérieur des grains de C_3S est évidemment rendue possible par la faculté pour la chaux de se dissoudre dans l'eau après diffraction des ions Ca^{2+} à travers les couches de C-S-H. Williamson /179b/ a précisé les raisons qui font que les cristaux de C H sont toujours éloignés du grain initial de C_3S . La réaction d'hydratation étant exothermique, les limites de solubilité et de sursaturation sont nettement abaissées au droit du grain. Ces limites ne varient pas de la même manière avec l'éloignement du grain, c'est-à-dire avec la température ; la solubilité croît régulièrement alors que la sursaturation passe par un maximum. Les petits cristaux ont donc leur nourrissement facilité à une certaine distance, là où la température est la moins élevée.

L'habitus filamenteux (voir photo IIId, planche II) a été souvent observé, donnant lieu parfois à la formation de feutrage très dense. Il serait attribué à une cristallisation déviée de son processus normal à la suite d'une carbonatation intempestive /175/. L'absence de calcite observée en microdiffraction, s'expliquant d'ailleurs par le recours à une platine anti-contamination, nous fait réfuter l'hypothèse de la carbonatation.

Les globules sont extrêmement fréquents, surtout aux jeunes âges de l'hydratation. Ils restent encore présents, même aux âges très avancés, ce qui dénote la métastabilité de cet état amorphe. Leur formation résulte de la sursaturation de la phase aqueuse et des conditions thermodynamiques telles que la germination des cristaux ne puisse se produire. Ces conditions se trouvent notamment réunies dans les espaces très réduits, soit entre les lamelles de C-S-H, soit dans ce qui reste des espaces intergranulaires.

La photo IIa (planche II) est en quelque sorte une vue "instantanée" du passage de l'état amorphe à l'état cristallin. Il y a coalescence des globules, sorte d'ilôts de germes, pour donner un cristal, en l'occurrence une paillette hexagonale plus ou moins régulière. Il peut donc y avoir cristallisation sans croissance à partir de germes individuels.

Il a été avancé l'hypothèse d'une inhibition de la cristallisation par la contamination au CO_2 /175/. Pour les mêmes raisons que dans le cas de l'habitus filamenteux, l'hypothèse ne peut être retenue.

A noter que les globules sont très peu fréquents dans les pâtes de C_2S_β , sans doute en raison d'une moins grande sursaturation de la phase aqueuse.

L'omniprésence de la chaux révélée par microdiffraction, même lorsque cristaux ou globules ne sont pas visibles, prouve que la phase C-S-H et une partie de la chaux sont inextricablement mêlées. Il en résulte que l'on s'est posée la question à savoir si cette crypto-portlandite n'est pas du point de vue structural un corps intermédiaire entre la phase chaux proprement dite et la phase C-S-H. Nous reviendrons sur ce point au § III.522.

III.343 Formation de la microtexture

Une pâte durcie de C_3S se présente comme un assemblage de masses sphériques de C-S-H (appelé hydrate externe par Daimon /181/, l'hydrate interne étant celui resté au contact de l'anhydre).

Pour justifier cette représentation schématique, il nous faut montrer comment la texture s'est formée au cours des processus d'hydratation.

Le grain de C_3S s'hydrate par attaque hydrolytique avec libération de $C-H$ et formation topochimique in-situ (c'est-à-dire sans transport) de la majeure partie de l'hydrosilicate calcique. Les masses sphériques sont, par suite, les pseudomorphes des grains initiaux. Terrier et Moreau /148/ avaient déjà signalé ce pseudomorphisme d'après leurs observations au microscope polarisant et d'après leurs analyses à la microsonde de Castaing. Par ailleurs, Williamson /179/, Lawrence et Young /180/ ont fait la même constatation par observation au microscope électronique à balayage.

Les vides intergranulaires se remplissent de cristaux de $C-H$ et d'un peu de $C-S-H$ externe (formé à partir de la silice dissoute). La surface des grains de C_3S se recouvre de villosités dont certaines ont l'apparence de spinules. Dans une pâte, les grains sont peu éloignés les uns des autres, si bien que les formations superficielles les rendent jointifs et même les engrenent entre eux. C'est à ce stade qu'il y aurait prise.

On peut se demander pourquoi les lamelles superficielles ne se détachent pas de la masse sphérique alors qu'à leur pied le C_3S s'hydrate, formant de nouveaux microfeuils. La raison tient vraisemblablement au mode même de l'action topochimique, action qui crée des gradients de concentration. Or la structure de $C-S-H$ comme on le verra ultérieurement est fonction du rapport C/S et par conséquent de la concentration locale en Ca^{2+} .

La chaux diffuse à travers la zone corticale d'hydrates des pseudomorphes et vient cristalliser dans les espaces libres soit directement à partir de ses ions dissous soit indirectement en passant par l'état amorphe. Le remplissage par une matière cristallisant de plus en plus finement et suivant un agencement de plus en plus désordonné, c'est-à-dire au hasard des vides interstitiels, entraîne une consolidation de la trame de masses jointives. Ce qui expliquerait le durcissement.

III.35 CONCLUSIONS

L'application de la microscopie électronique à l'étude des produits d'hydratation des silicates calciques se heurte à de nombreuses difficultés qui vont jusqu'à provoquer des ambiguïtés dans leur identification. Ces difficultés sont inhérentes à la nature même des produits, lesquels n'ont pas de morphologie définissable et a fortiori pas de morphologie spécifique, ni d'organisation structurale ou à peine ébauchée, ni de "pureté" puisque la chaux les marque constamment.

Toutefois, nous avons pu dégager des données intéressantes relatives à la morphologie et à l'organisation texturale dans les pâtes durcies :

- l'habitus réel de la particule de C-S-H est bien du type lamellaire, quoique celle-ci se présente sous forme de lamelles ou microfeuillets plus ou moins torsadés, plus ou moins enroulés, plus ou moins denticulés.
- la très faible structuration cristalline de C-S-H est liée à sa formation topochimique.
- la particule de chaux a des dimensions et des habitus variables suivant ses possibilités de cristallisation déterminées par la disponibilité des espaces vacants. Elle peut rester à l'état amorphe tant qu'une sursaturation locale le permet.
- la texturation résulte de l'agencement matériel des deux phases en présence. La phase C-S-H est essentiellement constituée par les masses sphériques pseudomorphes des grains anhydres initiaux. La phase portlandite enrobe les masses de C-S-H et peut par suite être considérée comme étant un véritable liant.

Nous soulignons le fait d'avoir pu "saisir" le moment du passage de Ca(OH)_2 amorphe à Ca(OH)_2 cristallisé (photo IIa).

III.4 ETUDE PAR LA METHODE DIELECTRIQUE D'ABSORPTION DANS L'HERTZIEN (BASSE FREQUENCE)

III.41 INTERET DE L'ETUDE

Nous avons déjà donné quelques indications au § I.27 sur l'intérêt que pouvait présenter cette technique particulière de spectroscopie hertzienne pour l'étude de nos produits, notamment en ce qui concerne l'analyse structurale de la couche d'eau adsorbée.

Du fait même de l'étendue de la surface spécifique des hydro-silicates calciques, nous étions en droit de penser que cette technique pouvait nous apporter des renseignements sur les forces de liaison entre les molécules d'eau et le réseau du substrat. La supposition était bien fondée, puisque récemment, Mamy a pu ainsi distinguer l'eau interfeuillet des autres formes d'eau incluses dans des montmorillonites homo-ioniques /95/ ou dans de la phlogopite altérée /191/.

L'application d'un champ électrique alternatif provoque sur un diélectrique des déplacements relatifs et des orientations de charges électriques liées (atomes, ions, électrons). On dit qu'il y a polarisation, en fait, il existe plusieurs types de polarisation relevant chacun d'un mécanisme différent. Aux basses fréquences, on a affaire notamment à des rotations de molécules dipolaires, de migrations d'ions ou de changements d'orientation des défauts chargés.

La spectroscopie hertziennne d'absorption diélectrique est une technique d'analyse qui permet de révéler les absorptions d'énergie dues aux phénomènes de polarisation.

Pour tenir compte de ces absorptions (ou pertes), on ne caractérise plus le diélectrique par sa constante diélectrique ϵ' mais par sa permittivité complexe ϵ^* , (sauf mention contraire, il s'agit de permittivités relatives). On a :

$$\frac{\vec{D}}{\vec{E}} = \epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''_G$$

- $\vec{D}$ et $\vec{E}$ étant respectivement les vecteurs induction et champ électrique.

- ϵ' et ϵ''_G étant respectivement la permittivité relative réelle et le facteur de dissipation (absorption globale).

$\vec{D}$ et $\vec{E}$ sont colinéaires mais déphasés, d'un angle δ ; $\tan \delta$ est le facteur de pertes.

Un condensateur rempli d'échantillon peut être représenté par un dipôle équivalent, résistance -capacité en parallèle, d'admittance :

$$Y = G + j C\omega \text{ avec}$$

G = conductance

C = capacité

ω = pulsation.

En faisant intervenir ϵ^* et en identifiant les termes réels et imaginaires on obtient :

$$Y = G + j C\omega = j \omega C_0 \epsilon^* \quad \text{d'où on tire :}$$

$$\epsilon' = C/C_0 \quad (1)$$

$$\epsilon''_G = \epsilon' \tan \delta \quad (2)$$

C_0 étant la capacité à vide du condensateur.

Le terme ϵ''_G comprend les pertes dues aux porteurs de charges libres, engendrant une conductivité γ , et les pertes dues aux mécanismes de polarisation, d'où :

$$\epsilon''_G = \epsilon'' + \frac{\gamma}{\epsilon_0 \omega} \quad (3)$$

ϵ_0 étant la permittivité du vide.

Dans le domaine hertzien qui est celui de nos mesures (radio-fréquences jusqu'à la limite de l'infra-hertzien), deux types de polarisation sont susceptibles d'intervenir :

- *polarisation interfaciale Maxwell-Wagner* qui se produit pour les milieux macroscopiquement hétérogènes (cas des poudres) présentant des zones de conductibilité électrique très différentes. Sous l'action du champ, les charges se séparent et s'accumulent aux interfaces, d'où l'existence de dipôles macroscopiques.
- *polarisation de relaxation Debye* (ou absorption dipolaire Debye). Les dipôles microscopiques (molécules, association de défauts de structure, etc) s'orientent sous l'effet du champ avec plus ou moins de retard suivant la fréquence et seulement lorsque celle-ci est comprise entre certaines limites.

La distribution initiale des états énergétiques ayant été perturbée sous l'action du champ, on appelle temps de relaxation le temps de réponse pour qu'un nouvel équilibre s'établisse. Il y a consommation d'énergie, donc absorption, parce que suivant la théorie à laquelle on se réfère, les dipôles doivent, soit vaincre la résistance visqueuse du milieu pour s'orienter dans le champ, soit franchir une barrière de potentiel pour atteindre le nouvel équilibre.

Debye a formulé les caractéristiques diélectriques de cette polarisation comme suit :

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (4)$$

$$\epsilon' = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (5)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (6)$$

$$\omega\tau = 1 \quad (7)$$

ϵ'_s , ϵ'_∞ , étant respectivement les permittivités relatives au champ statique et au champ alternatif infini.

La relation (7) s'obtient lorsque l'absorption ϵ'' est maximale (ϵ''_M).

Quand on réalise la représentation $\epsilon'' = f(\epsilon')$ dite Cole et, Cole, on aboutit dans le cas d'un temps de relaxation unique, à un demi-cercle construit sur le diamètre $\epsilon'_s - \epsilon'_\infty$. Dans le cas d'un temps de relaxation distribué symétriquement, on a un demi-cercle centré en-dessous de l'axe ϵ' ; le déplacement du centre est caractérisé à l'aide de l'angle $\alpha \pi/2$ fait par un rayon et l'axe ϵ' .

Ces indications succinctes nous ont paru nécessaires pour faciliter l'exposé des faits expérimentaux. On trouvera de plus amples développements dans les ouvrages de Von Hippel /192/, Anderson /193/, Daniel /194/.

III.43 REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Les études concernant les ciments et ses composés sont peu nombreuses et se classent en deux groupes :

- Celui qui répond à la préoccupation du dosage de l'humidité ou de la teneur en eau résiduelle dans les pâtes, mortiers et bétons /195 à 200/. La plupart des auteurs ont opéré par mesure des admittances en hautes fréquences.
- Celui qui concerne l'étude des différentes formes d'eau et de leur évolution avec le temps. Nous en rappelons ci-après les principaux travaux.

Tobio /201/ a proposé une méthode de détermination de la fin de prise par la mesure des admittances à 28 MHz, à température ambiante. La courbe tracée en fonction du temps marque une singularité qui correspondrait sensiblement au temps de fin de prise déterminé conventionnellement à la sonde de Vicat.

Le Bot (Ja.) /201/ semble être le premier à avoir suivi la prise des pâtes de ciment Portland par mesures diélectriques en basses fréquences et basses températures. Il a ainsi mis en évidence deux bandes d'absorption :

- 1'une dite fixe, située entre 120-165°K. Elle n'apparaît qu'après le début de prise et n'évolue pas en position avec le temps. Elle est attribuée à l'eau de cristallisation des hydrates qui se forment.
- 1'autre dite mobile, située entre 80-130°K. Elle se déplace vers les basses températures et disparaît lorsque le temps croît. Elle est attribuée à l'eau non encore combinée.

Il a par ailleurs étudié très systématiquement l'hydratation des ciments alumineux ainsi que celle de ses principaux constituants (aluminates calciques et alumine) /202/.

De Loor a étudié les pâtes de ciment Portland en cours et après durcissement par mesures à température ambiante dans le domaine hertzien qui va de 0,1 à 9.375 MHz /203/. Il s'est surtout attaché à trouver l'explication d'un mécanisme pour les domaines d'absorption observés.

Van Beek et Stein /204/ ont complété l'étude de De Loor, en opérant également à température ambiante, mais dans le domaine des basses fréquences. Ils n'ont pas davantage abouti à des conclusions interprétables.

Watanabé et Coll. ont opéré sur des pâtes de C_3S , de C_2S_β et de ciment par mesures de la conductibilité électrique et du facteur de pertes $\tan \delta$, à la fréquence de 35 MHz et à température ambiante /205/. Ils ont, mais uniquement sur la base des pertes par conductibilité, mis en évidence la différence d'évolution dans l'hydratation de C_3S et de C_2S_β (retard pour ce dernier). Tomás /206/ a également étudié les pâtes de C_3S , mais par la méthode de Tobio, avec comme objectif principal, l'observation de l'incidence des autres constituants du clinker sur l'hydratation des silicates.

III.44 MESURES ET RESULTATS

III.441 Techniques de mesures

III.441.1 Conditionnement des échantillons

Les échantillons broyés finement sont amenés à l'état de siccité voulu, soit par entraînement de l'eau excédentaire à l'aide d'acétone puis d'éther sulfurique, soit par mise sous vide ou par mise en équilibre avec une tension de vapeur fixe, soit encore par étuvage à température inférieure à 90°C. Des précautions sont évidemment prises pour éviter toute carbonatation intempestive (manipulations dans une boîte à gants).

Ils sont ensuite placés, soit dans l'espace en couronne d'un condensateur cylindrique, le tassement étant effectué à la main à l'aide d'un manchon spécial, soit dans un condensateur-plan, que nous avons fait réaliser, permettant le tassement par vissage ainsi que la lecture directe de l'épaisseur inter-armature. Le tassement ayant une grande influence sur les mesures, nous avons, pour permettre une comparaison plus rationnelle des résultats, effectué chaque fois la pesée des échantillons retirés du condensateur.

Sur les échantillons récupérés, nous avons également fait une analyse thermogravimétrique pour déterminer la teneur en eau (voir § III.43) et fait un ensemble d'analyses permettant de déterminer la composition minéralogique (voir § II.41).

III.441.2 Conduite des mesures

Le condensateur ainsi rempli est monté dans une cellule étanche à l'intérieur de laquelle d'abord on fait le vide, puis entrer un gaz inerte. Le tout est plongé dans un Dewar contenant de l'azote liquide.

Les mesures de capacité C et du facteur de pertes $\tan \delta$ sont effectuées pour chacune des quatre fréquences (0,1, 1, 10 et 100 KHz) de 3 en 3°K en remontant de 80°K à la température ambiante. La vitesse de remontée est de l'ordre de 40 à 50°K par heure. Les températures sont repérées à l'aide du dispositif constitué d'une sonde de résistance fixée sur le condensateur et d'un mesureur à lecture directe conçu par Meury (/207/).

Les valeurs de ϵ' et ϵ''_G sont calculées suivant les formules (1) et (2) données au § III.42, mais en faisant intervenir des termes correcteurs pour tenir compte, d'une part de la conversion de la représentation-série en représentation-parallèle du montage et, d'autre part, des capacités parasites constituées par les accessoires, notamment par les câbles de connexion.

L'appareillage utilisé, pont d'impédance du type Schéring (voir I.27), permet de mesurer C et $\tan \delta$ respectivement dans les intervalles 50 à 1/150 pF et 10^{-4} à 0,54.

Pour certaines de nos mesures, nous avons opéré comme Dang Tran /93/ en revêtant les faces internes des armatures du condensateur par une mince feuille de mylar. Ainsi, on élimine les éventuels effets de polarisation ou d'électrolyse qui se manifestent au niveau des électrodes (ici armatures) lors des mesures en très basses fréquences (< 1 KHz). Par ailleurs, nos échantillons étant fortement conducteurs

du fait de la présence de Ca(OH) , l'introduction de l'isolant élimine le transfert des porteurs de charges libres. Nous avons constaté, que pour l'étude du domaine principal d'absorption, le recours au mylar n'était pas nécessaire.

Simultanément, aux mesures diélectriques, nous avons à quelques reprises, effectué des mesures d'intensité continue à l'aide d'un pico-ampèremètre Lemouzy (à alimentation stabilisée et à tension continue variable jusqu'à 1.000 volts).

Enfin, quelques mesures visant à la recherche d'un effet thermodiélectrique ont été effectuées à l'aide d'un microvoltmètre Philips. Les forces électromotrices positives et négatives, qui apparaissent lors de la montée ou la descente régulière de température étant dues à des changements de phase, notamment à des transformations d'hydrates, ont été relevées principalement au-dessus de 0°C . Les échantillons ont été conditionnés comme décrit au paragraphe précédent mais ensuite ils ont été placés dans une cellule étanche porte-échantillon plongeant dans la cuve d'un thermo-cryostat (-30°C à 90°C) au lieu de plonger dans l'azote liquide.

III.441.3 Représentation graphique

Tous nos résultats sont portés sur des diagrammes permettant de construire directement les courbes $\lg \epsilon''_G = f(I/T)$. Cette représentation a l'avantage d'explicitier les pertes par conductibilité lorsque celles-ci sont régies par une loi du type Arrhénius, $\gamma = \gamma_0 e^{-E/kT}$, puisqu'ainsi la courbe est linéaire (γ étant la conductivité, E l'énergie d'activation correspondante et k la constante de Boltzman).

Précisons que le choix de la variable T (température) au lieu de la variable ν (fréquence) est inhérent à l'appareillage utilisé. D'ailleurs peu importe le choix, l'interprétation reste en effet la même puisqu'il y a transposition à un facteur près des courbes ϵ' et ϵ'' en fonction, soit de ν , soit de I/T .

Les énergies d'activation de relaxation se déduisent graphiquement de la mesure des pentes des droites découlant de l'application de la relation Debye-Eyring :

$$\nu_c = A e^{-u/kT_M} \quad (8)$$

ν_c et T_M étant respectivement la fréquence critique et la température définissant le maximum d'absorption ϵ''_M du phénomène considéré.

III.442 Expérimentation et résultats

III.442.1 Expériences réalisées

Pour comprendre l'orientation prise par notre étude diélectrique, il convient de faire l'historique de la succession de nos séries d'expériences.

Les premières séries concernaient des échantillons de pâtes de ciment hydratées à l'air, à l'abri de l'air et sous l'eau. Les mesures faites après légère dessiccation ne montraient aucun domaine de pertes par polarisation, excepté une légère bande vers 80 à 100°K lorsque ν était supérieur à 10 KHz (bande mobile observée par Le Bot (Ja) voir § III.43). Cependant, pour les produits hydratés à l'air, une légère inflexion était visible sur les courbes au niveau de la bande fixe de Le Bot (Ja).

Le masquage évident de cette dernière bande ne pouvant que résulter de la trop grande conductibilité de l'échantillon, nous avons pensé réduire celle-ci en plaçant l'échantillon pendant quelques heures dans une enceinte remplie de gaz carbonique. Par suite de la carbonatation de l'hydroxyde de calcium libre, donc de la neutralisation de la majeure partie des porteurs de charge, les pertes par conductibilité, se trouvent fortement réduites, permettant ainsi à la bande d'absorption diélectrique de mieux ressortir (voir figure n° 48).

Une autre manière de réduire la conductibilité consiste à faire baisser la teneur en eau libre. Il s'en suit une diminution à la fois du nombre et de la mobilité des ions de la phase aqueuse (Ca^{2+} et OH^- essentiellement).

Puisque nous étions en mesure d'explicitier la manifestation d'une polarisation diélectrique, apparemment en relation avec l'eau du système, il convenait d'en faire l'étude systématique. D'où diverses séries de manipulations pour lesquelles nous avons fait varier la nature des produits (ciment Portland, C_3S , C_2S_β , C H, etc...). En outre, sachant qu'une carbonatation trop poussée pouvait entraîner une décomposition de l'hydrosilicate calcique, nous avons été conduit à examiner l'influence de la composition minéralogique de l'échantillon sur l'absorption. En particulier, l'un des termes ultimes de cette décomposition étant le gel de silice, nous avons étudié assez intensivement celui-ci.

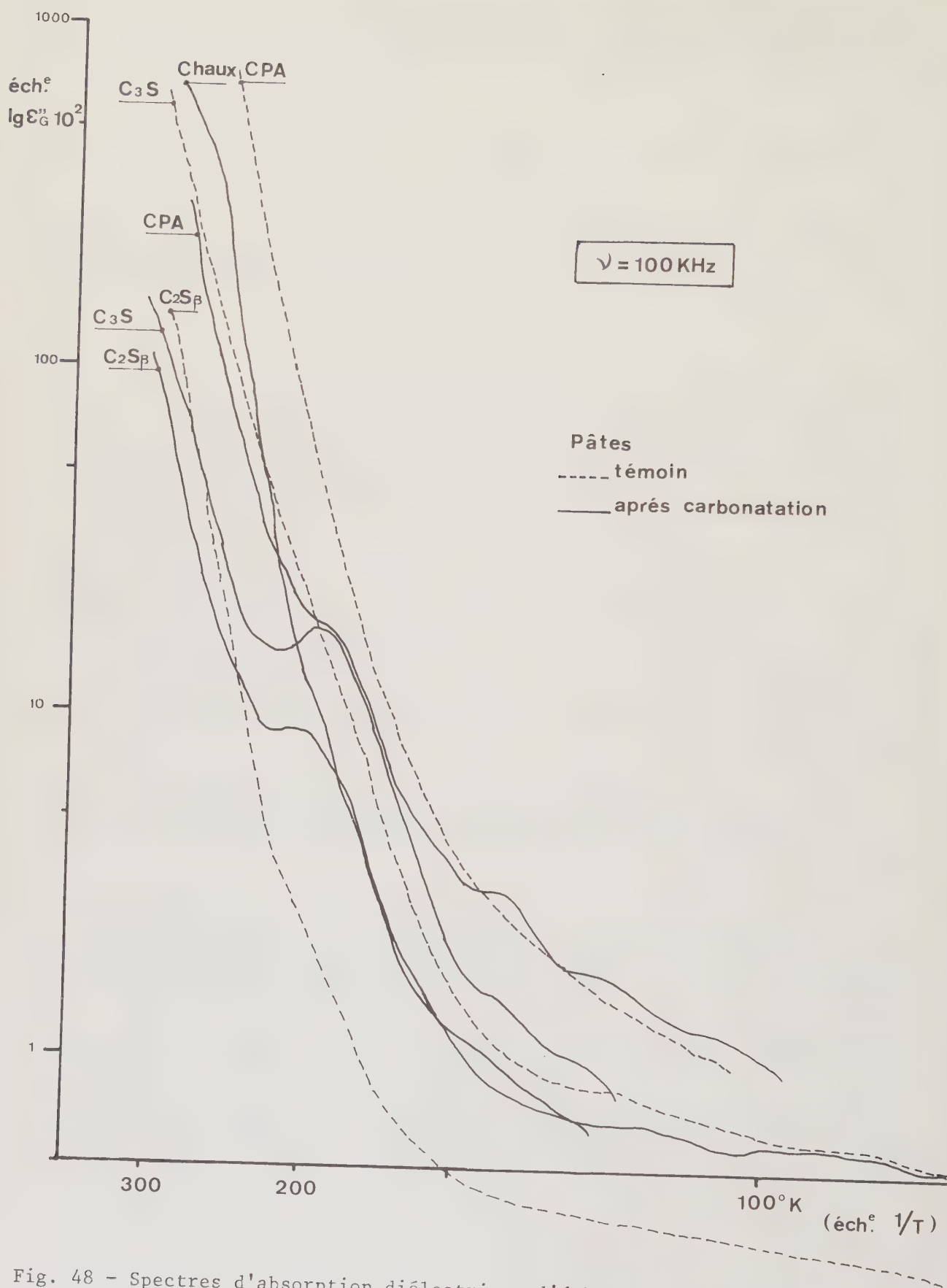


Fig. 48 - Spectres d'absorption diélectrique d'échantillons de pâtes de C.P.A. de C_3S , de C_2S_β et de chaux avant et après carbonatation.

III.442.2 Présentation des résultats

Les résultats détaillés ainsi que leur interprétation seront donnés dans le paragraphe III.45.

On doit signaler que leur présentation par courbes est plus suggestive que par tableaux. En effet, leur signification est davantage qualitative que quantitative et, ce, pour plusieurs raisons :

a/ raisons inhérentes à ce type de spectroscopie :

- très grande dispersion des phénomènes observés (plusieurs dizaines de degrés Kelvin) d'où un manque de finesse de résolution
- chevauchement des domaines,
- diversité des mécanismes originels.

b/ raisons particulières à l'expérimentation :

- utilisation d'un matériel d'essais fréquemment changé (ponts, condensateurs, accessoires différents à chacune de nos séries et même à l'intérieur d'une série),
- nature diversifiée de nos produits ainsi que de leur composition minéralogique,
- impossibilité d'opérer d'une façon systématique, notamment en ce qui concerne les mises en équilibre à tension de vapeur fixe. Nous avons pu pallier partiellement cet inconvénient en dosant par thermogravimétrie l'eau des échantillons récupérés.

Ces difficultés opératoires proviennent de ce que les essais n'ont pas été réalisés de façon suivie mais seulement en fonction des possibilités de stages à la Faculté des Sciences de Rennes.

La figure n° 49 donne une représentation synoptique des divers phénomènes d'absorption observés pour nos produits. Bien entendu, suivant la nature ou le conditionnement de ceux-ci, seuls certains des domaines apparaissent.

Nous avons désigné par des lettres les domaines qui correspondent à des mécanismes de polarisation et par des chiffres romains ceux qui correspondent à des pertes par conductibilité.

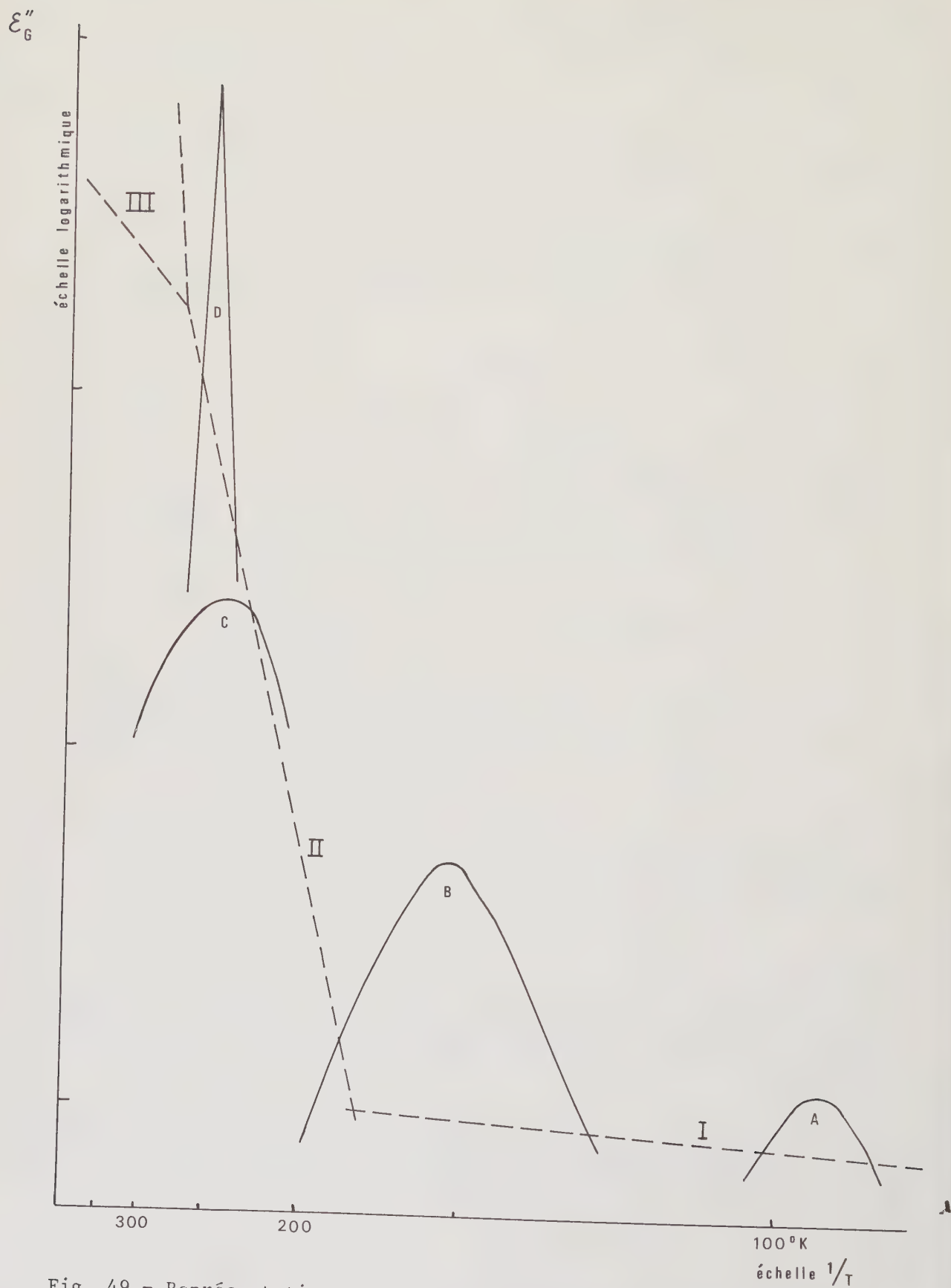


Fig. 49 - Représentation synoptique des divers phénomènes d'absorption diélectrique observés pour des pâtes durcies de C_xS ou de C.P.A.

III.443 Analyse des spectres hertziens

III.443.1 Séparation des domaines d'absorption

La séparation peut être immédiate si les domaines relatifs à la polarisation sont bien explicités, c'est-à-dire bien dégagés du "fond" des pertes de conductibilité et bien distincts entre eux. Ce qui est loin d'être toujours le cas.

Lorsqu'une bande est bien appréhendée, ses paramètres diélectriques (ϵ''_M et T_M à une fréquence donnée) ne peuvent être déterminés qu'en soustrayant de ϵ''_G la part qui revient aux pertes de conductibilité. La soustraction est aisée quand ces dernières donnent une droite dans nos diagrammes. Or pour nos produits, la linéarité est rarement bien établie, quoiqu'elle existe pour les domaines I et II, comme nous avons pu nous en assurer par les mesures directes des intensités.

En effet, le domaine I correspond à de très faibles pertes (ϵ'' est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-2} , donc dans une zone de mesures où la précision est faible). En plus les domaines A et B peuvent lui être superposés. La linéarité de II, quant à elle, est particulièrement affectée par les domaines C et D et, parfois, par un changement de pentes au-delà de D. En outre, la rencontre de I et II n'est pas l'intersection de deux droites, mais un raccordement curviligne indiquant qu'il y a chevauchement et non succession des deux domaines.

Le domaine B se situe au niveau de cette zone de raccordement. Ce qui explique les difficultés que nous avons rencontrées pour les déterminations de T_{MB} et de ϵ''_{MB} .

III.443.2 Identification et mécanisme des phénomènes d'absorption

Il nous paraît indispensable de faire une remarque préalable. La répartition entre les diverses formes d'eau contenues dans nos produits est difficile à établir, comme on l'a vu au chapitre II, en raison de l'absence de valeurs discrètes des énergies de liaison de l'eau au substrat solide. Les thermogravigrammes ont montré la perte quasi continuellement croissante de l'eau jusqu'à 800-900°C (excepté celle de l'eau hydroxylique de $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Aux basses températures de nos mesures, l'eau est solidifiée. Or chaque cristal de glace croît par nourrissement grâce à l'eau du voisinage et ce, jusqu'à empêchement stérique par les parois de la cavité. Anderson et Hoekstra /208/ ont montré que pour une montmorillonite soumise au gel, l'eau quittait les espaces interfoliaires au fur et à mesure de l'abaissement de la température. A -10°C ces espaces ne correspondraient plus qu'à une ou deux couches de molécules d'eau. Donc, dans l'interprétation des spectres hertziens obtenus aux basses températures, il convient de tenir compte de la présence quasi-constante de glace.

a) Domaines de pertes par conductibilité

Il s'agit des pertes dues aux transferts de charges libres (ions, électrons, sites vacants ou trous).

Le *domaine I* paraît être l'expression d'un mécanisme de conductibilité, unique, depuis une température vraisemblablement inférieure à 80°K jusqu'à environ 180°K (à 1 KHz). L'énergie d'activation E_I qui lui correspond est de l'ordre de 0,10 eV. ce qui est environ l'énergie de migration des défauts de structure de la glace, plus précisément d'une migration de protons par un mécanisme orientationnel de Bjerrum du type L /209/, valeur récemment confirmée par Ruepp /210/.

Le *domaine II*, détectable à partir de 180°K s'étend jusqu'à la température du changement de phase glace-eau liquide et dans certains cas va au-delà. L'énergie d'activation E_{II} est environ 0,20 à 0,25 eV et pourrait correspondre à la migration des ions superficiels. C'est ce domaine qui varie le plus avec la teneur en eau et qui est le plus affecté par la carbonatation. La figure n° 52 qui sera présentée plus loin rend bien compte du glissement des droites II vers les hautes températures, sous l'effet de la dessiccation. Le mécanisme de cette conductivité n'a pu être déterminé mais il est vraisemblablement dû à la migration des ions Ca^{+} et H^{+} dans la pellicule d'eau qui entoure les particules solides. Sans eau, ce domaine n'existe pas. Mamy /95/ attribue le mécanisme d'un domaine analogue au nôtre, à la création et à la migration des protons dans les montmorillonites ioniques. Le fait qu'il trouve des valeurs de E élevées (0,35 à 0,65 eV) justifie l'hypothèse de la création.

Le *domaine III* ne paraît exister que lorsqu'il y a un excès (relatif) d'eau, celle-ci étant liquide puisque le domaine se situe vers la température ambiante. Les valeurs de E_{III} sont tantôt supérieures, tantôt inférieures à celles de E_{II} . Nous ne l'avons pas étudié de manière approfondie.

Nous avons déjà indiqué que les mesures directes d'intensité sous 6,5 V, 100 V et 800 V (selon la conductibilité du produit) donnaient sensiblement les domaines I et II. Mais nous devons ajouter que les pertes calculées à partir des valeurs d'intensité (ou de conductivité) d'après la relation $\epsilon''_c = \frac{\gamma}{\epsilon_0 \omega}$ (voir 3 de III.42) ne concordent pas, sauf au voisinage de la température ambiante. Les valeurs E_{II} , sont par ailleurs, nettement supérieures (de 0,35 à 1 eV).

b) Domaines des pertes par polarisation.

Le *Domaine A* , qui se situe au voisinage de 80°K, n'apparaît que s'il y a effectivement de l'eau libre. Il a été trouvé pour des pâtes de ciments en cours de prise (bande mobile) /201/ et des pâtes de chaux /211/. Son énergie libre, environ 0,15 eV, est de l'ordre de celle estimée pour l'eau liquide (0,22 eV) par Freymann /88/.

Le *Domaine B* , qui pour les quatre fréquences utilisées se manifeste entre 150 et 200°K, a souvent été signalé et reconnu comme étant lié à l'eau adsorbée. A ce titre, nous l'avons plus particulièrement étudié, voir § III.444.

Le *Domaine C* , situé vers 220-250°K, n'est, dans la plupart des cas, que soupçonné. Il se manifeste d'autant mieux que l'échantillon est plus déshydraté. Il a déjà été signalé pour les argiles par Baron (A) /94/, Descarpentries /213/ et par Waldman /215/. Il est attribué à un mécanisme de polarisation interfaciale Maxwell-Wagner.

Le *Domaine D* , qui a été particulièrement bien étudié par Lajzerowicz /216/ dans les cas de l'eau sur les cristaux correspond au changement de phase glace-eau liquide. Pour les quatre fréquences utilisées, il se situe à une même température, mais variable suivant la nature des produits, dans l'intervalle 240 - 265°K. Nous avons remarqué, à quantité d'eau égale dans le condensateur, qu'il se manifeste d'autant mieux que le produit est moins adsorbant.

Ces domaines sont généralement marqués par des bandes lorsqu'ils sont bien dégagés et par des inflexions lorsqu'ils le sont moins, sauf pour les changements de phase lesquels sont caractérisés par des pics aigus. L'affectation d'un mécanisme soit de relaxation dipolaire Debye, soit de polarisation Maxwell-Wagner (M.W.), ne peut se faire sur la base de leur forme graphique. La distinction entre ces deux types est un problème difficilement soluble. Leurs expressions mathématiques sont semblables comme on peut le voir d'après la comparaison des équations ci-dessous relatives au phénomène M.W. avec celles données par Debye et reproduites en 5 et 6 du § III.43.

$$\epsilon'_{MW} = \epsilon'_{\infty} + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}}{1 + (\omega \tau_{MW})^2} \quad (9)$$

$$\epsilon''_{MW} = \frac{(\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}) \omega \tau_{MW}}{1 + (\omega \tau_{MW})^2} + \frac{\gamma_G}{\omega \epsilon_0} \quad (10)$$

γ_G , conductivité globale s'obtient à partir de la relation :

$$\gamma_G = \frac{(1 + Q) \gamma_1 \gamma_2}{\gamma_2 + Q \gamma_1} \quad (11) \text{ dans laquelle } Q \text{ est le}$$

rapport des épaisseurs e_1 et e_2 des deux zones de conductivité respective γ_1 et γ_2 .

Dansas /216/ a étudié l'effet M.W. dans le cas des matériaux feuilletés. Dang Tran /93/ a généralisé les équations obtenues par ce dernier en les étendant à un feuilletage infini et, cela, sans que les formes des relations 9 et 10 soient modifiées. Comme nous avons vu à l'aide de la microscopie électronique que les particules de C-S-H sont du type lamellaire et par suite susceptibles de s'empiler, nous ne pouvions à priori exclure la possibilité d'un effet M.W.

Nous avons donc considéré nos produits, devenus pulvérulent à la suite du broyage, comme des systèmes binaires comprenant : d'une part l'eau chargée de sels donc phase conductrice à molécules polaires ; d'autre part l'air et les éléments solides formant une phase pratiquement isolante et ne relaxant pas. Dans ce cas, le temps de relaxation moyen

$$\bar{\tau}_{MW} = \frac{\epsilon_0 (\epsilon'_2 + Q \epsilon'_1)}{\gamma_2 + \gamma_1} \text{ devient : } \bar{\tau}_{MW} = \frac{\epsilon_0 (\epsilon'_2 + Q \epsilon'_1)}{\gamma_2} \quad (12)$$

Les indices 1 et 2 caractérisant respectivement la phase isolante et la phase conductrice. Comme $\bar{\tau}_{MW}$ est lié à la fréquence critique et par suite à l'inverse de la température du maximum d'absorption par la relation $\omega \bar{\tau}_{M.W.} = 2\pi \nu_c \bar{\tau}_{M.W.} = 1$, on voit que $\nu_c = \frac{1}{2\pi \epsilon_0} \frac{\gamma_2}{(\epsilon'_2 + Q \epsilon'_1)}$. Donc $\frac{1}{T_M}$ est en relation directe avec la conductivité de la phase aqueuse.

Ainsi, chaque fois que la conductivité est modifiée, que ce soit par dessiccation, neutralisation, carbonatation, acidification (adsorption de CO_2 sur gel de silice par ex), on doit avoir un déplacement important de T_M . Or nous n'avons jamais fait cette constatation, en dépit d'une réduction parfois considérable de γ (plusieurs puissances de 10). Nous excluons donc l'alternative d'un effet Maxwell-Wagner pour la bande considérée.

Nous nous devons de signaler que Grosvald /92/ a établi un critère qui permet de distinguer les effets Debye et Maxwell-Wagner. La distinction se fait sur la base des énergies d'activation E (de conductibilité) et U (de relaxation). Elle n'est malheureusement pas possible dans notre cas car elle s'applique seulement aux semi-conducteurs, lesquels sont des matériaux à taux relativement faible d'impuretés.

III.444 - Description de la bande d'absorption Debye dipolaire de l'eau adsorbée.

L'autre alternative d'absorption relève du phénomène de relaxation dipolaire. Divers auteurs l'ont retenue pour l'eau adsorbée sur les argiles /94, 95/, la silice /89, 215/, la chabasie naturelle /218/ et la poudre de verre hydratée /219/.

Nous donnons ci-après les caractéristiques communes des bandes que nous avons observées pour nos produits :

- ϵ''_{BM} croît proportionnellement à la teneur en eau, tout au moins entre certaines limites variables avec la nature des échantillons.

- ϵ''_{BM} est une fonction croissante de l'étendue de la surface d'adsorption (à teneur en eau égale). Par exemple, pour des pâtes en cours d'hydratation ϵ''_M croît avec l'âge (vérification par les déterminations du degré d'hydratation et de la surface spécifique). Par ailleurs, une expérience assez significative a consisté à comparer l'hydratation du laitier de haut-fourneau ou celle de cendres-volantes de centrales thermo-électriques avec et sans addition de chaux. Au bout de 56 jours les échantillons sans chaux ne montrent aucune absorption de relaxation. Par contre, au bout du même temps, ceux avec chaux (30 %) montrent, par suite de la formation d'un gel, une bande bien dessinée, analogue à celle obtenue pour les silicates calciques. On sait que ces deux matériaux ont respectivement des propriétés hydrauliques et pouzzolaniques qui, pour se révéler, nécessitent de la chaux comme "activant" pour les premiers et comme apport pour les seconds.

- L'énergie libre d'activation U_B varie de 0,35 à 0,65 eV.

En fait, il y a deux groupes de valeurs : l'un axé sur 0,37 eV auquel correspond $\lg A = 14$ à 15 (voir (8) de III.441.3) ; l'autre axé sur 0,58 eV avec $\lg A = 19$ à 21 .

III.45 PROPRIETES DIELECTRIQUES DES PRODUITS ETUDIES

Pour des raisons de simplification de présentation, les résultats et les courbes ne seront donnés que pour la fréquence de 1kHz et, sauf mention contraire, que pour le seul domaine d'absorption B.

Nous utiliserons quelques symboles complémentaires dont nous donnons ci-après les définitions :

- θ : taux de recouvrement. Il est obtenu par le rapport du nombre de molécules adsorbées, au nombre de molécules nécessaires pour former une monocouche sur toute la surface développée du produit. Lorsqu'il est inférieur à 1, il traduit le taux de remplissage de la première monocouche. Supérieur à 1, il donne le nombre de couches monomoléculaires.

- q : teneur pondérale en eau adsorbée. Elle est déterminée par analyse thermogravimétrique et est exprimée en pourcentage pondéral du produit calciné.

- q_m : quantité d'eau adsorbée en monocouche moléculaire par gramme de produit calciné. Elle est calculée à partir de la surface spécifique, connaissant l'aire d'encombrement moléculaire de l'adsorbat.

- q' : quantité d'eau contenue dans le condensateur. Elle est calculée à partir de q et du poids p d'échantillon remplissant le condensateur et est exprimée en milligrammes.

III.451 - Constituants anhydres

Les silicates calciques, comme d'ailleurs tous les constituants du Clinker Portland sont encore mal connus du point de vue électrique et à fortiori de celui diélectrique. Il convenait donc de les étudier avant qu'ils n'aient été soumis à l'hydratation.

Les spectres hertziens obtenus pour C_3S , C_2S , Clinker, ciment Portland, CaO , $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$ sont tous très simples. Ils consistent en deux droites qui se coupent à $\approx 200^\circ K$. L'une, vers les basses températures, est presque horizontale et sa hauteur correspond à un très faible facteur de dissipation ($\epsilon''_G < 0,5 \cdot 10^{-2}$). L'autre vers les hautes températures est presque perpendiculaire. Les énergies libres d'activation de conductibilité sont respectivement de l'ordre de 0,03 eV et de 0,3 à 1 eV. La figure N° 51 (voir plus loin) en fournit un exemple pour C_3S .

Certains auteurs, comme Chatterji et Phatak /220/, Sakurai /221/, ont trouvé des propriétés semi-conductrices aux composés du clinker. Nous avons cherché à les retrouver, compte tenu de l'existence des fortes pertes de conductibilité traduites par la droite quasi verticale observée dans nos spectres. Les mesures d'intensité de courant continu sous 100 volts, faites à l'aide d'un picoampéremètre branché sur les électrodes de nos condensateurs cylindriques, n'ont jamais révélé, sauf pour $Ca(OH)_2$, de courant supérieur à 10^{-12} A. Il s'agirait donc de mauvais semi-conducteurs dont le type "p" (conduction par trous et/ou électrons) a dû être précisé pour C_3S par l'expérience qui suit. Les intensités mesurées en remontée de température ont donné une polarité positive à l'électrode interne. Cette électrode, si on admet une dissymétrie de la distribution thermique dans le condensateur, peut être considérée comme le pôle froid du semi-conducteur.

Les spectres ne montrent aucune absorption de relaxation diélectrique. Il n'y a donc pas dans la structure de défauts dipolaires dûs à des imperfections cristallines (défauts du type Breckenridge) ou à des impuretés (défauts du type Lidiard) /88/. Ces types de défauts sont pourtant susceptibles d'exister, puisque le C_3S est reconnu comme ayant une structure lacunaire et que la plupart des constituants du clinker sont très impurs.

On sait que la réactivité à l'eau des silicates calciques hydrauliques est souvent rattachée à la présence d'irrégularités dans la structure. Nos quelques essais n'ont pas permis d'établir une relation, même qualitative. Une étude plus systématique mériterait d'être effectuée puisque récemment Fierens et Coll. /124-222/ ont montré que pour C_3S , l'introduction d'impuretés (atomes de chrome) ou la vitesse de trempe provoquent des défauts de structure (pièges à électrons) détectables par thermoluminescence.

III.452 - Gel de silice

On a précédemment indiqué comment nous avons été amené à l'étudier. C'est d'ailleurs en soi un matériel d'étude intéressant puisqu'il est le type d'un produit à texture poreuse, donc s'opposant au type à texture feuilletée de nos produits.

L'échantillon utilisé est une silice pure pour chromatographie de marque "Mallinkrodt" dont nous avons déterminé certaines caractéristiques :

- eau hydroxylique : 4,9 %
- eau adsorbée (échantillon tel quel) : 9,5 %
- surface spécifique B.E.T. (à l'azote) : $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

La quantité d'eau théoriquement nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface d'un gramme de gel tel quel est de 30,9 mg soit 3,09 % ou 3,20 % par rapport à la silice calcinée à poids constant.

La détermination a été faite par calcul, en prenant $12,5 \text{ \AA}^2$ comme aire d'encombrement moléculaire de la vapeur d'eau (Brunauer /142/).

Certaines manipulations ont été faites à l'aide de cette même silice, mais après l'avoir préalablement portée une heure à 400°C . Le traitement à cette température n'a modifié ni la structure (vérification par diffraction de rayons X), ni la texture (pas de modification de la surface spécifique B.E.T. à l'azote). En revanche, il a fait baisser fortement la densité des hydroxyles superficiels /223 - 224/.

L'essentiel des résultats relatifs au domaine B est consigné dans le tableau N° XVIII. Les courbes correspondantes sont représentées fig. N° 50.

Du tableau et des courbes, on peut faire les constatations suivantes :

- ϵ''_{BM} croît avec q' , quantité d'eau contenue dans le condensateur, tout au moins jusqu'au taux de recouvrement θ égal à environ 1.

- T_{BM} , température du maximum d'absorption est compris entre 142 et 172° K, avec des valeurs se groupant vers 142° K quand θ décroît de 1 à 0 et vers 172° K quand θ croît de 1 à 2.

- u_B , énergie libre d'activation, est soit de l'ordre de 0,37 eV ($\theta \leq 1$), soit de l'ordre de 0,58 eV ($\theta > 1$).

- $\lg A$, logarithme décimal du terme préexponentiel dans $v_c = A e^{-U/kT_M}$ (voir relation 8 du § III.441.3), semble également prendre deux valeurs : environ 15 quand $\theta \leq 1$, environ 20 quand $\theta > 1$.

- l'adsorption de CO_2 sec ne modifie pas les caractéristiques d'absorption du domaine B. Cela se conçoit puisque la molécule de CO_2 , étant symétrique, n'a pas de moment dipolaire électrique permanent et par suite ne peut donner lieu à relaxation.

- la calcination à 400°C réduit très fortement les pertes par conductibilité du domaine II, dégageant d'autant la bande B de relaxation. A titre indicatif, nous signalons que pour l'échantillon calciné, référence n° 96, on a à 250° K, $\epsilon''_{II} = 5,9 \cdot 10^{-2}$ pour $\theta = 0,88$ alors que pour le même échantillon non calciné, référence n° 63, on obtient une perte de même ordre de grandeur pour θ valant seulement 0,25.

Les valeurs de T_{BM} , u_B et $\lg A$ semblent caractériser deux bandes distinctes d'absorption diélectrique. La première, B_α n'est explicitée que pour $\theta \leq 1$ et est définie par $T_{BM\alpha}$ situé entre 142 et 150° K, par u_B égal à 0,37 eV $\pm$ 0,02 et par $\lg A$ de l'ordre de 15. La seconde, B_β , se manifeste pour $\theta > 1$ avec $T_{BM\beta}$ nettement plus élevé (vers 170° K), $u_{B\beta}$ de l'ordre de 0,58 eV et $\lg A_\beta$ compris entre 19 et 21.

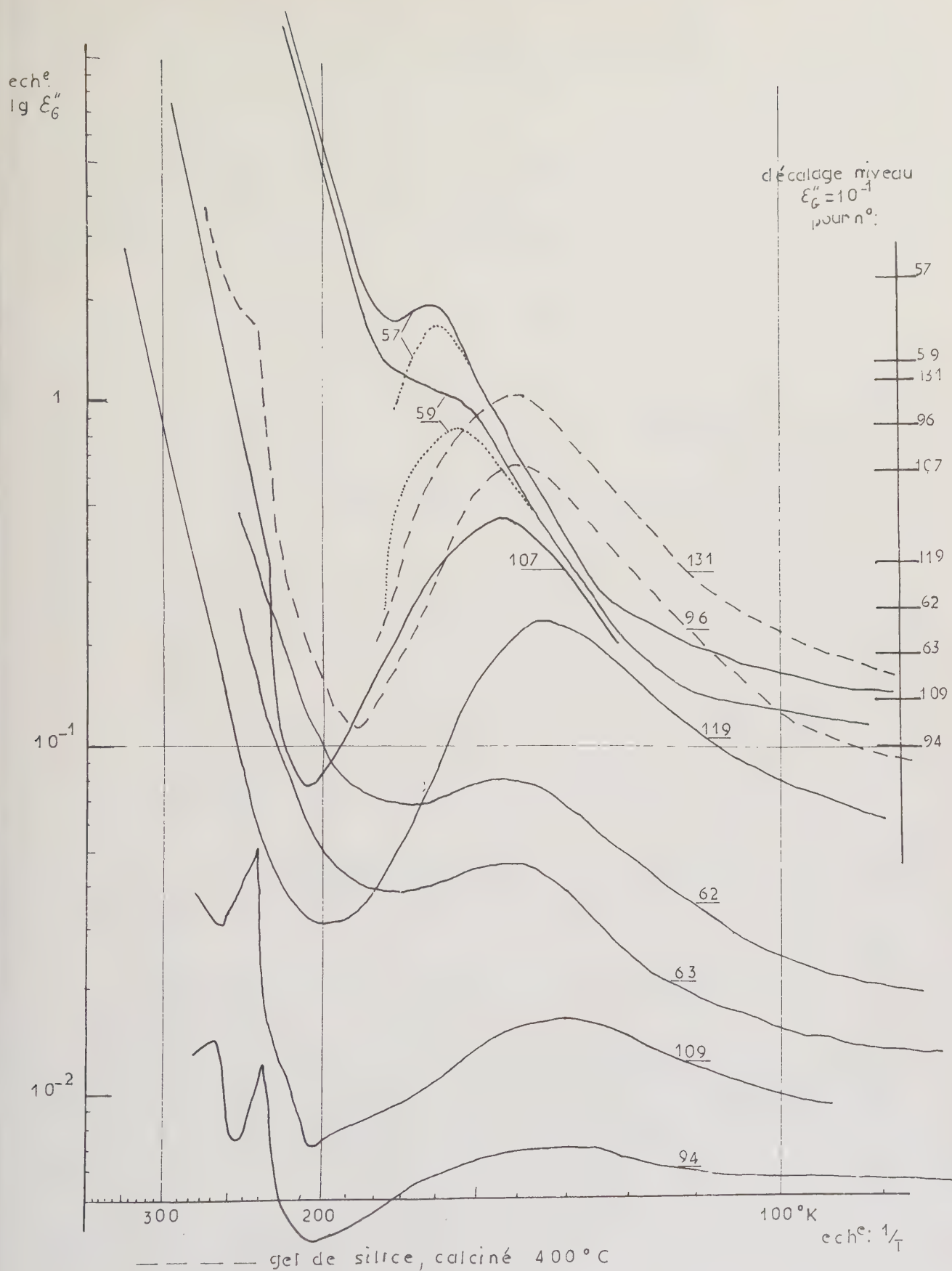


Fig. 50 - Spectres d'absorption diélectrique des gels de silice, avant et après calcination à 400° C ; influence des teneurs en eau (teneurs indiquées dans le tableau XVIII).

REFERENCE MANIPULATION.	CARACTERISTIQUES DE L'ECHANTILLON				CARACTERISTIQUES DU DOMAINE D'ABSORPTION B				OBSERVATIONS
	p	q	q'	Θ	T_{BM} à 1 KHz en °K.	ϵ''_{BM} x 10 ² à 1 KHz	U_B	lg A	
94	0,94	0	0	0	-	--	-	-	Gel de silice calciné à 400°C
109	0,74	0,4	3	0,15	142	1,2	?	-	
63	0,77	0,8	6	0,25	148	2,5	0,38	15,1	
62	0,80	1,5 ₅	12	0,48	148	3,1	0,37	15,1	
119	1,17	2,11	21	0,59	144	7,0	0,37	15,8	Humidification par l'eau lourde
107	1,16	2,00	21	0,63	152	7,4	0,36	14,9	Idem+adsorption de CO ₂
96	1,12	2,80	29	0,88	150	7,9	0,38	15,7	Gel de silice calciné à 400°C
131	1,11	3,45	34,5	1,08	151	9,0	0,39	16,7	
59	0,80	5,35	46	1,68	167	6,65	0,58 ₅	19,9	
57	0,74	7,60	49,5	2,37	172	6,9	0,55	18,9	

TABEAU XVIII - ABSORPTION DIELECTRIQUE DU GEL DE SILICE (DOMAINE B)

. p = poids d'échantillon tel quel en g.

. q, q', Θ (voir § III.45)

. TM, ϵ''_{BM} , U_B , lg A (voir § III.441.3)

III.453 - Silicates calciques et ciments Portland hydratés

Les principales données recueillies pour les silicates calciques hydratés sont rassemblées dans le tableau N° XIX. Elles y sont groupées en fonction de la nature ou du traitement des produits : gel C-S-H, pâtes de C_3S ou C_2S plus ou moins complètement hydratées et pâtes de C_3S après traitement carbonatant. On a indiqué pour chaque manipulation la composition minéralogique du produit. Les courbes correspondantes sont présentées dans les figures N° 51 (pâte de C_3S soumise à une dessiccation de plus en plus poussée) et n° 52 (autres produits).

Quelques unes seulement des données ayant trait aux pâtes de ciment sont présentées dans le tableau N° XX et figure N° 53.

Les valeurs de θ , taux de recouvrement, sont moins certaines que pour le gel de silice en raison de l'imprécision plus grande de la détermination de q (teneur pondérale en eau absorbée). En outre, la plupart des surfaces spécifiques ont été calculées à partir de la composition minéralogique (la vérification faite sur deux produits donne des grandeurs de même ordre). Précisons que l'aire d'encombrement moléculaire de l'eau sur ces produits, adoptée pour le calcul de q_m , est de $11,4 \text{ Å}^2 / 142$. " θ " n'a donc qu'une valeur indicative. Pour les pâtes de C.P.A., il n'a été calculé que lorsque la surface spécifique B.E.T. (méthode à la vapeur d'eau) a été mesurée.

Une double constatation ressort immédiatement du tableau N° XIX :

- il n'y a d'absorption que pour $\theta > 1$, et l'énergie d'activation U_B correspondante reste de l'ordre de 0,37 eV tant que θ est inférieur à environ deux.

- au delà de $\theta > 3$, U est de l'ordre de 0,58 eV.

Il semble que l'on ait un maximum d'absorption ϵ''_M pour $\theta \approx 2$ (voir manipulations réf. 126 et 56) et qu'il faut plus d'eau q dans le condensateur pour obtenir une même absorption ϵ''_M qu'avec le gel de silice (voir manipulation réf. 126).

Le logarithme du coefficient préexponentiel de la relation d'Eyring reste compris entre 14 et 17 tant que $U_B \approx 0,37$ eV.

Le traitement par gâchage à l'eau lourde modifie peu les résultats, compte tenu de la différence des teneurs en eau q (manipulations n° 121 et 122).

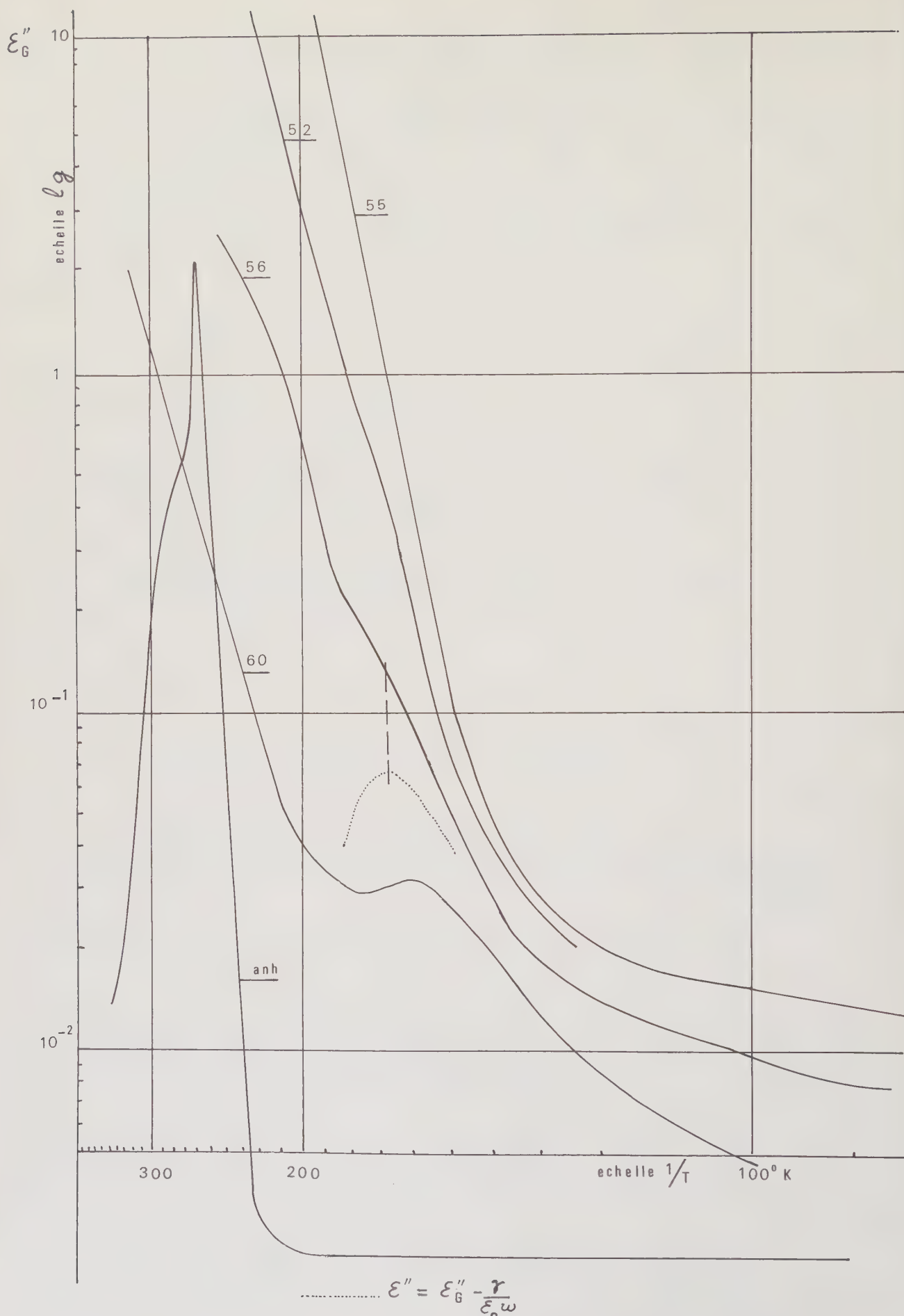


Fig. 51 - Spectres d'absorption diélectrique de C_3S anhydre et de pâtes de C_3S ; influence de la teneur en eau libre résiduelle (teneurs indiquées dans le tableau XIX).

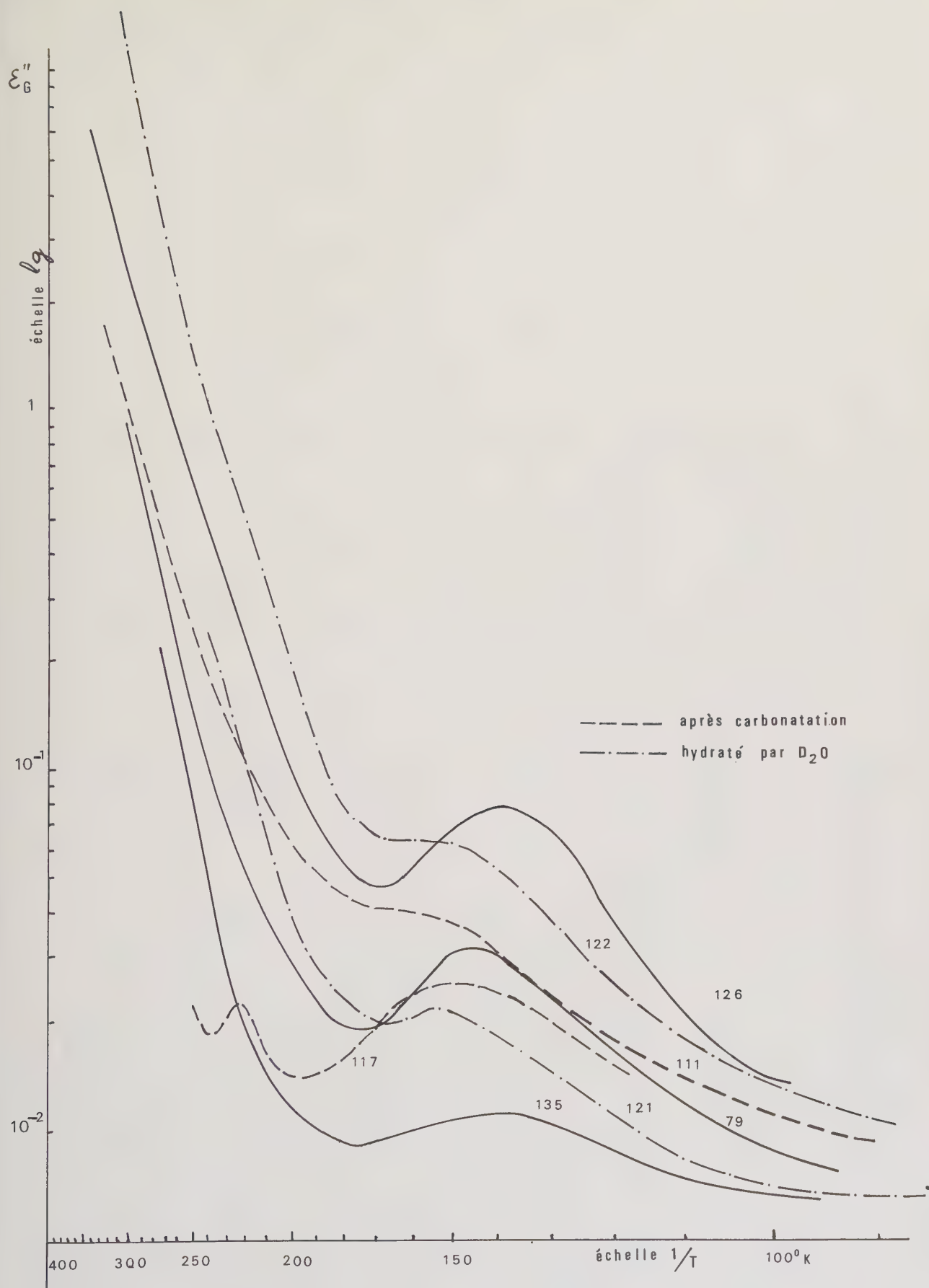


Fig. 52 - Spectres d'absorption diélectrique de gels C-S-H et de pâtes de C_3S ; caractéristiques indiquées dans le tableau XIX.

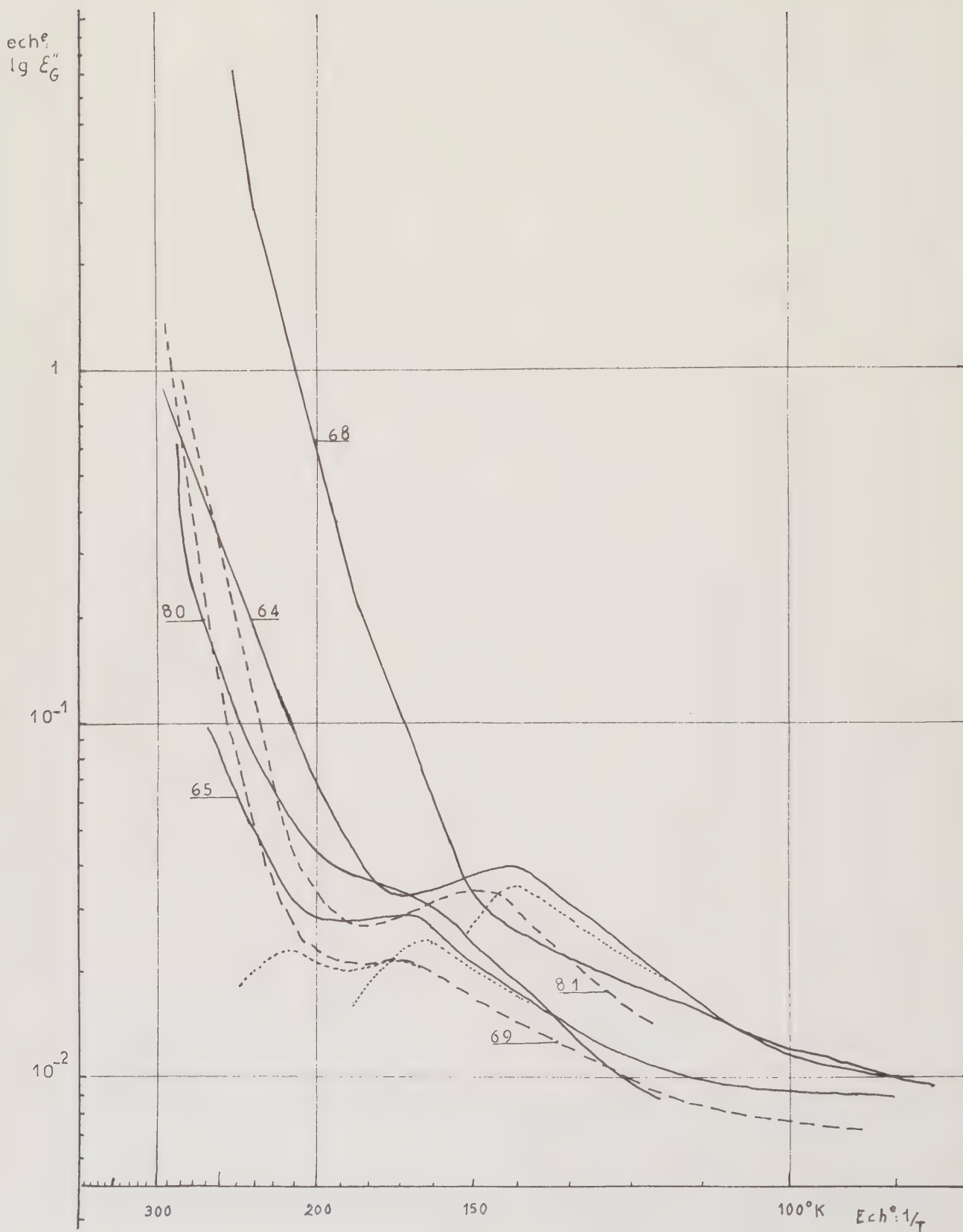


Fig. 53 - Spectres d'absorption diélectrique de pâtes de ciment C.P.A. ; caractéristiques indiquées dans le tableau XX.

Nature ou traitement du produit	Réf.	Composition minéralogique	q en %	q' en mg	q _m en %	θ	p en g	ε' ∞	← I kHz →				ε _B eV	E _{II} eV	Observations
									T _M en °K	ε ^{BM} x10 ²	ε ^{II} x10 ² 200°K	lgA			
Gel C-S-H	135	100C _{1,75} SH _{1,25+y'}	7,2	0,65*	6,8	1,0 ₅	0,065*	1,61	139	1,1	0,35	14,8	0,34	0,27 ₅	*Utilisation d'un condensateur plan à armatures revêtues de mylar.
	79	id.	8,2	-	6,8 ₅	1,2	-	1,63	146,5	3,2	0,8	16,8	0,40	0,24 ₅	
	126	97C _{1,75} SH _{1,25+y'} +3C _{CH}	10,5	133	6,6 ₅	1,6	1,50	2,12	140	7,8	10,0	14,9	0,35	0,19	Pâte de C ₂ S ₈ dont on a éliminé la majeure partie de CH.
Pâte de C ₃ S	122	54C ₃ S ; 32CS _{CSH} ; 14C _{CH} + C _{CH}	4,8	100	2,2	2,2	2,36	2,71	152	5,3	18,5	13,6	0,34	0,17	Hydratation par D ₂ O
	121	62,5C ₃ S ; 26,5CS _{CSD} ; 12 C _{CH} + C _{CH}	2,1	40,5	1,8	1,2	2,13		152	2,1	3,4	14,7	0,34	0,20	
idem. après dessiccation progressive	55	16,5C ₃ S ; 57,5CS _{CSH} ; 26 C _{CH} + C _{CH}	44,5	789	3,9 ₅	11,3	2,87		-	-	> 800	-	-	0,26	Ech ⁿ . tel quel
	52	id.	18,9	344	"	4,8	2,57	3,74	~170 ₅	~4,5	135	~19	~0,57	0,19	Ech ⁿ . en ζ avec H ₂ SO ₄ , 5 H ₂ O.
	56	id.	11,3	202	"	2,9	2,36	2,57	167,5	6,5 ₅	60	15,3	0,43	0,20	Ech ⁿ . séché à l'acétone-éther.
	60	id.	4,75	83	"	1,2	2,19	3,32	160	3,0	3,5	14,5	0,38	0,21	Ech ⁿ . séché sous vide en présence silica-gel
idem. après carbonatation	111	68CS _{CSH} ; 31,6C* ; 0,4S	9,1	154	4,8	1,9	2,20	2,51	156	3,8	3,2	15,2	0,38	0,18	* dont 29,8 C _{CH}
	117	8,55C ₃ S ; 67,5 C _{CH} ; 24S	0,73	16	0,8	0,9	1,59	2,68	149	2,5 ₅	1,4	14,9	0,36	0,19	

TABLEAU XIX - ABSORPTION DIELECTRIQUE DE C-S-H ET DES PATES DE C₃S. (DOMAINE B)

p : poids de l'échantillon tel quel

q, q', q_m, O : voir définition § III.45

ε''_{II}, E_{II} : pertes par conductibilité et énergie d'activation correspondante dans domaine II

Produits	réf. manip.	Temps d'hydratation	q en %	q' en mg.	q _m en %	θ	T _M en °K à 1kHz	ε'' MB x 10 ²	U _B en eV	E _{II} en eV	Observations
Pâtes C.P.A. tellesqu'elles	68	14 Jours (C _{CH} = 12 %)	9,35	175			174	4,2	0,69	0,21	Influence de la dessiccation.
	65		6,95	129			160	2,4	0,39	0,24	
	64		4,9	96			140	3,5	0,36	0,17	
	80	9 mois (C _{CH} = 22,5 %)	9,7	-			162	3,2	0,47	-	Surface spécifique BET vapeur d'eau = 27 m ² g ⁻¹ (par rapport au produit calciné).
Pâtes C.P.A. après carbonatation	69	14 jours dont 7 en atmosphère CO ₂	2,45	45,5	~0,7	~3,4	168	2,2	0,55	0,24	
	81	7 mois après 7 jours de prise hors CO ₂	5,2	79	~2,5	~2,1	148,5	3,2	0,35	0,25	idem : 95 m ² g ⁻¹

TABLEAU N° XX - ABSORPTION DIELECTRIQUE DE PATES DE CIMENT C.P.A. (DOMAINE B).

q, q', q_m, θ (voir définitions § III.45)

Nota : q : comprend une partie de l'eau d'hydratation des sulfates et des aluminates calciques.

q_m et θ n'ont été calculés que lorsque la surface spécifique BET (méthode à la vapeur d'eau) a été déterminée expérimentalement.

Le traitement carbonatant intervient fortement par la réduction de la surface spécifique et, dans le cas le plus extrême, par la destruction du C-S-H au profit de la silice et du carbonate de calcium. On retrouve alors comme pour le gel de silice, une relaxation quand Θ est inférieur à 1 (manipulation N° 117).

Les résultats obtenus pour les pâtes de C.P.A. (Tableau N° XX) montrent également une tendance à se grouper autour des énergies d'activation 0,37 et 0,58 eV.

On obtient donc en présence d'hydrosilicates calciques les caractéristiques des bandes d'absorption de relaxation dipolaire Debye B_α et B_β déjà observées pour le gel de silice, à ceci près que B_α ne paraît se manifester que pour Θ compris entre 1 et 2 à 3.

Quelques diagrammes ont été construits en représentation Cole et Cole, $\epsilon''_G = f(\epsilon')$, paramétrés en température, à la fréquence fixe de 1 kHz. Ils donnent des arcs de cercle dont le centre est situé très en dessous de l'axe des ϵ' . Le tableau N° XXI fournit les constantes issues des diagrammes.

Réf.	Produit	α	ϵ'_∞	ϵ'_s
122	Pâte de C_3S	0,77	2,62	3,14
126	Pâte de C_2S_β	0,72	2,11	2,71
101	Pâte de C.P.A.	0,81	2,24	2,64

TABLEAU XXI - CARACTERISTIQUES DES DIAGRAMMES COLE ET COLE ETABLIS POUR DES PATES DE SILICATES CALCIQUES.

Les valeurs du coefficient α indiquent qu'il existe une large distribution des temps de relaxation, tout au moins pour Θ compris entre 1 et 3, et que celle-ci paraît identique pour les trois produits. Cette distribution ne surprend pas étant donnée la complexité de structure et de texture de la phase C-S-H.

Les quelques essais relatifs à l'effet thermodiélectrique, mentionnés au § III.441.2, n'ont pas apporté d'éléments nouveaux en basse température, si ce n'est l'apparition, dès environ 200° K, d'une force électromotrice lentement croissante jusqu'aux alentours de 273° K. Les trois échantillons étudiés, pâtes de C_3S , C_2S , et C.P.A. avaient un θ supérieur à deux. Cette bande de f.e.m., pointant jusqu'à 35 mV, semble correspondre à la conductibilité croissante constatée par pertes diélectriques. Elle traduit vraisemblablement une progression, au fur et à mesure de l'élévation de température, de l'interface séparant au niveau des grains une phase relativement mobile d'une phase relativement figée. Elle ne paraît avoir aucun lien avec la bande aigue du domaine D qui correspondrait au changement de phase eau liquide-glace. Au dessus de 0°C nous avons observé divers pics non identifiés, l'un vers 35°C très aigu (> 50 mV) et deux autres très faibles vers 50°C et 65°C.

III.454 - Interprétation sur le comportement diélectrique de l'eau adsorbée.

L'eau a un comportement diélectrique variable suivant son état physique. Pellen /225/ a fait l'inventaire bibliographique des connaissances qui s'y rattachent en les classant selon qu'il s'agit de glace, eau liquide, eau de constitution et eau adsorbée. Cette dernière a fait l'objet de très nombreux travaux mais on y relève des divergences d'interprétation sur les mécanismes d'absorption diélectrique.

Le domaine B, défini par une absorption maximum vers 170° K, à la fréquence de 1 kHz, est indiscutablement lié à la présence d'eau adsorbée. Cependant, il fait encore l'objet de confusion quant à l'origine du mécanisme à lui affecter : polarisation interfaciale Maxwell-Wagner ou relaxation dipolaire Debye. Baron (A) /94/ a levé l'ambiguïté pour le cas des kaolinites homoioniques en concluant à une origine du deuxième type. Nous avons abouti également à la même conclusion, mais par une démarche différente, pour le cas du gel de silice et du gel d'hydrosilicate calcique (voir § III.443.2).

III.454.1 Dédoublement du domaine B.

Tant pour la silice que pour le C-S-H, il y a manifestation d'une bande, soit du type α , soit du type β , suivant la valeur du taux de recouvrement θ .

La bande B_{β} est en fait celle que de nombreux auteurs

(voir § III.444) ont attribué à la relaxation dipolaire en basse fréquence de l'eau adsorbée. Les caractéristiques diélectriques sont : $T_M \approx 170^\circ \text{ K}$ à 1 kHz ; $U \approx 0,58 \text{ eV}$. Elle apparaît pour θ supérieur à 1 dans le cas du gel de silice et pour θ supérieur à 3 dans le cas des pâtes de silicates calciques. De par la valeur de son énergie d'activation U , on l'a souvent rattachée à un mécanisme de rotation de molécules d'eau dans une structure du type glace. Il a été, en effet, montré que quelque soit la propriété mise en jeu pour la déterminer dans la glace pure (conductivité ou relaxation haute fréquence, viscosité, relaxation spin-réseau en RMN), U relève du mécanisme en question et est égal à $0,575 \text{ eV}$ /209/. Toutefois, Mamy /95/ qui l'a observée pour les montmorillonites hydratées à une monocouche d'eau, admet qu'il y a des différences avec celle de la glace ; les absorptions ne se produisent pas dans le même domaine de température et surtout l'eau de la montmorillonite ne relaxe que pour un domaine limité d'hydratation. Par ailleurs, nous avons constaté, tout comme Mamy /95/, Le Bot (Je) /89/, Baron (A) /94/, etc..., que le logarithme du coefficient préexponentiel A est de l'ordre de 20, alors que celui de la glace ou de l'eau liquide se situe vers 14-15. Or ce coefficient, qui correspond à la fréquence propre d'oscillation des molécules d'eau, devrait être commun à tous les états de l'eau. Nous tenterons de donner une explication plus loin.

La bande B_{α} qui est caractérisée par $T_M \approx 150^\circ \text{ K}$ (à 1 kHz)

et $u_{\beta} \approx 0,37 \text{ eV}$ (à 1 kHz) n'est pratiquement pas connue. Cependant, quelques auteurs ont obtenu des énergies libres d'activation pour l'eau adsorbée de l'ordre de celle que nous avons trouvée : Ducros /218/, pour une chabasie naturelle ; Waldman /215/, pour un gel de silice très desséché. Fontaine et Coll. /226/, également pour un gel de silice, dont θ d'après notre calcul (la densité des OH superficiels et la surface spécifique étant données) serait de l'ordre de 0,34 donc inférieur à 1. Ainsi cette bande ne s'observe que pour les faibles valeurs de θ (≤ 1 dans le cas du gel de silice, entre 1 et 2 à 3 dans le cas de C-S-H). Sachant que l'eau adsorbée n'est pas une phase homogène, il vient à l'esprit que la bande en question est liée à la première couche d'eau en contact avec l'adsorbant. Il paraît hors de doute qu'il s'agit bien d'eau moléculaire puisque la valeur de $\lg A$ est celle affectée à l'oscillation spécifique des molécules d'eau.

La bande B_{α} est généralement passée inaperçue en raison de ce que l'obtention de faibles adsorptions est difficile à déceler. En outre elle est rapidement chevauchée par la bande B_{β} . C'est d'ailleurs ce chevauchement qui, à notre avis, est responsable de la valeur anormale de $\lg A$ pour B_{β} et du non-respect de la règle établie par Le Bot (Je) /89a/ de la décroissance de T_M quand q croît. Rappelons que la décroissance est linéaire et qu'elle s'effectue avec deux pentes ; l'intersection des deux droites détermine la quantité d'eau correspondant à la monocouche adsorbée telle qu'elle est donnée par la loi B.E.T.

La figure N° 54 permet de se rendre compte de l'interférence due à la bande B_{α} sur l'évolution de la Bande B_{β} . On voit que la bande globale peut avoir des paramètres diélectriques distincts de ceux de composantes. On comprend alors la raison des anomalies signalées ci-dessus et, également, pourquoi ϵ''_M ne croît pas de façon monotone quand q croît comme le voudrait la loi de Böttcher reliant l'absorption ϵ'' au nombre de molécules n par unité de volume /227/ :

$$\epsilon'' = (\epsilon'_i + 2)^2 \frac{4\pi n \mu^2}{27kT} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

ϵ'_i = constante diélectrique du produit pulvérulent dans l'air.

μ = moment dipolaire électrique de la molécule adsorbée.

Il se peut toutefois, que μ n'ait pas une valeur constante dans toute l'épaisseur de la couche adsorbée.

III.454.2 Hypothèses sur l'origine de la bande B_{α}

Pour savoir quel est le mécanisme qui est à l'origine de la bande B_{α} nous allons raisonner sur la base des résultats obtenus pour le gel de silice.

Il est bien connu que la surface de la silice gélifiée est tapissée de groupements silanols $\equiv \text{Si} - \text{OH}$. Ceux-ci peuvent être isolés, adjacents ou géminés comme l'ont établi Kiselev et Lygin /228/. Les molécules d'eau s'adsorbent préférentiellement sur ces sites, en présentant une ou deux orbitales libres de leur oxygène vers les silanols. La figure N° 55 représente schématiquement ces types d'adsorption, lesquels ont également été retenus par Prigogine et Fripiat /229/ et par Klier et Coll. /230/.

L'examen de ces données relatives à la structure superficielle du gel de silice suggère que la liaison entre la molécule d'eau et le groupement silanolique soit un pont d'hydrogène. L'étude diélectrique nous confirme la réalité de cette suggestion.

Nous avons vu que jusqu'à $\theta \leq 1$, le produit absorbe par relaxation dipolaire avec une énergie libre d'activation de 0,37 eV. Cette valeur relativement faible de U traduit une certaine mobilité de la molécule d'eau. Nous en déduisons que seuls les silanols isolés peuvent permettre l'orientation des molécules d'eau sous l'effet du champ alternatif appliqué dans l'essai. Ces silanols sont effectivement présents à la surface de notre échantillon de silice comme nous avons pu nous en assurer par spectrométrie infrarouge (voir § III.534).

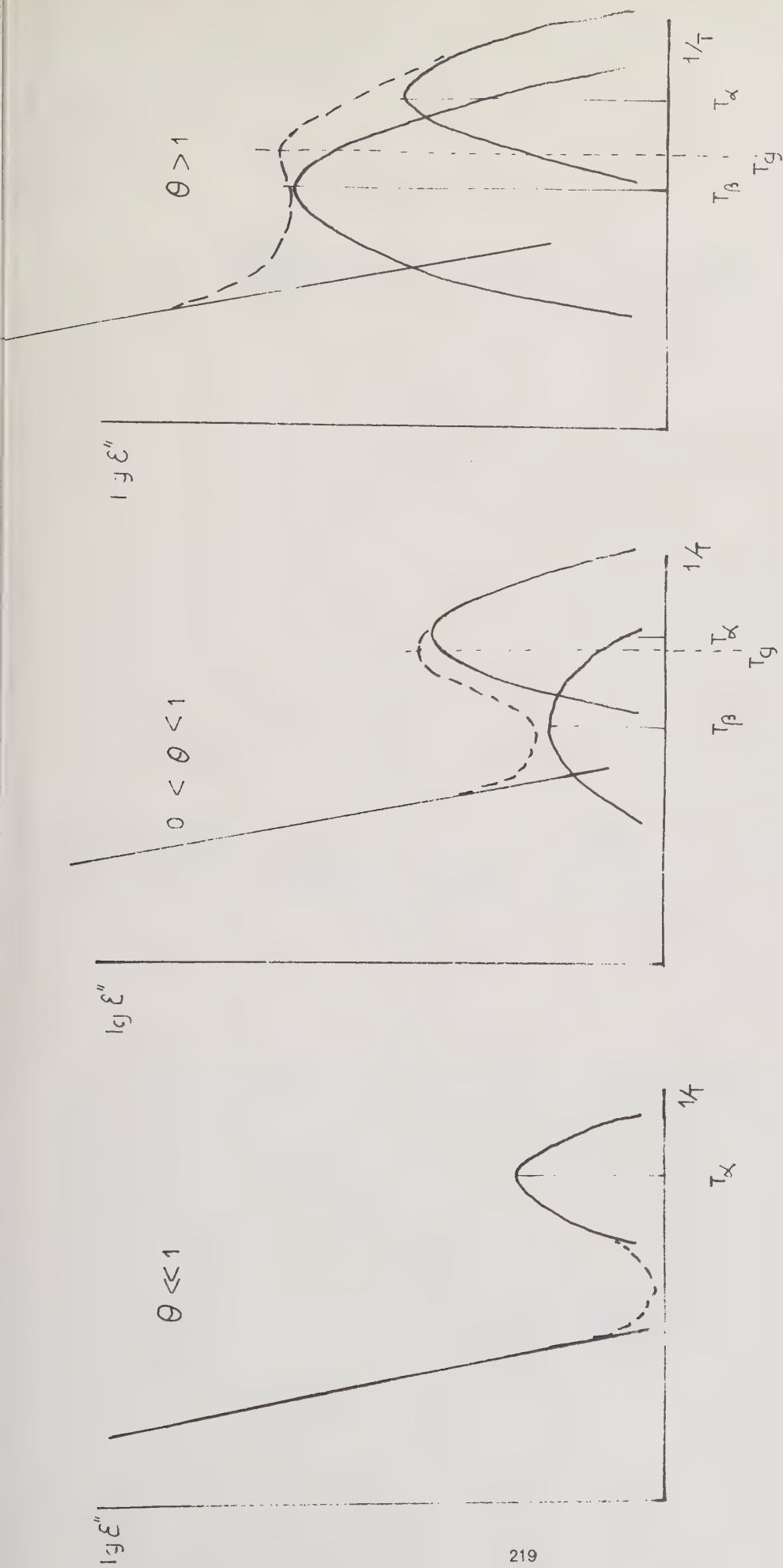


Fig. 54 - Représentation de l'évolution des composantes d'absorption diélectrique (bandes B_α et B_β de pertes de relaxation et II de pertes de conductivité) en fonction de l'accroissement de la teneur en eau (exprimée par le taux de recouvrement θ).

T_α paraît déplacé vers hautes températures T_β paraît déplacé vers basses températures

— — — Courbe résultante

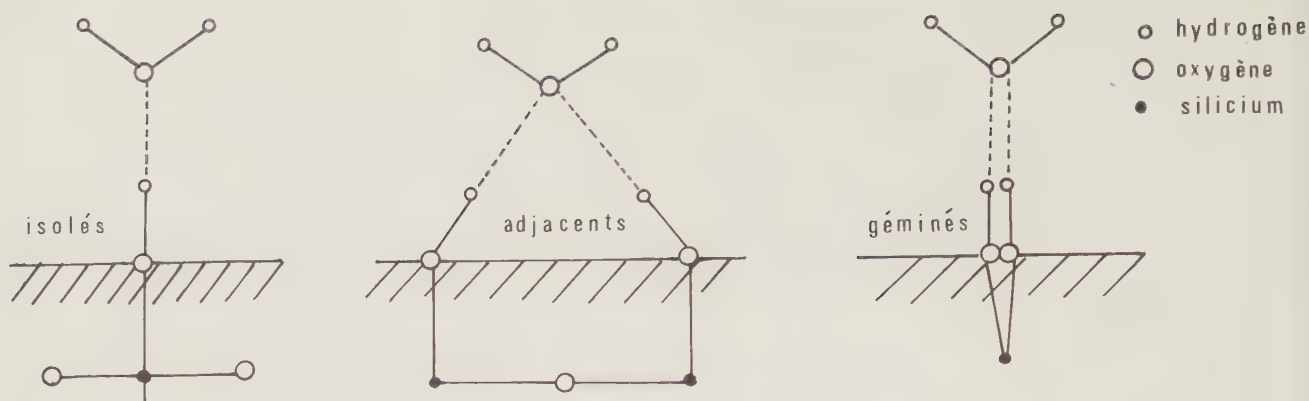
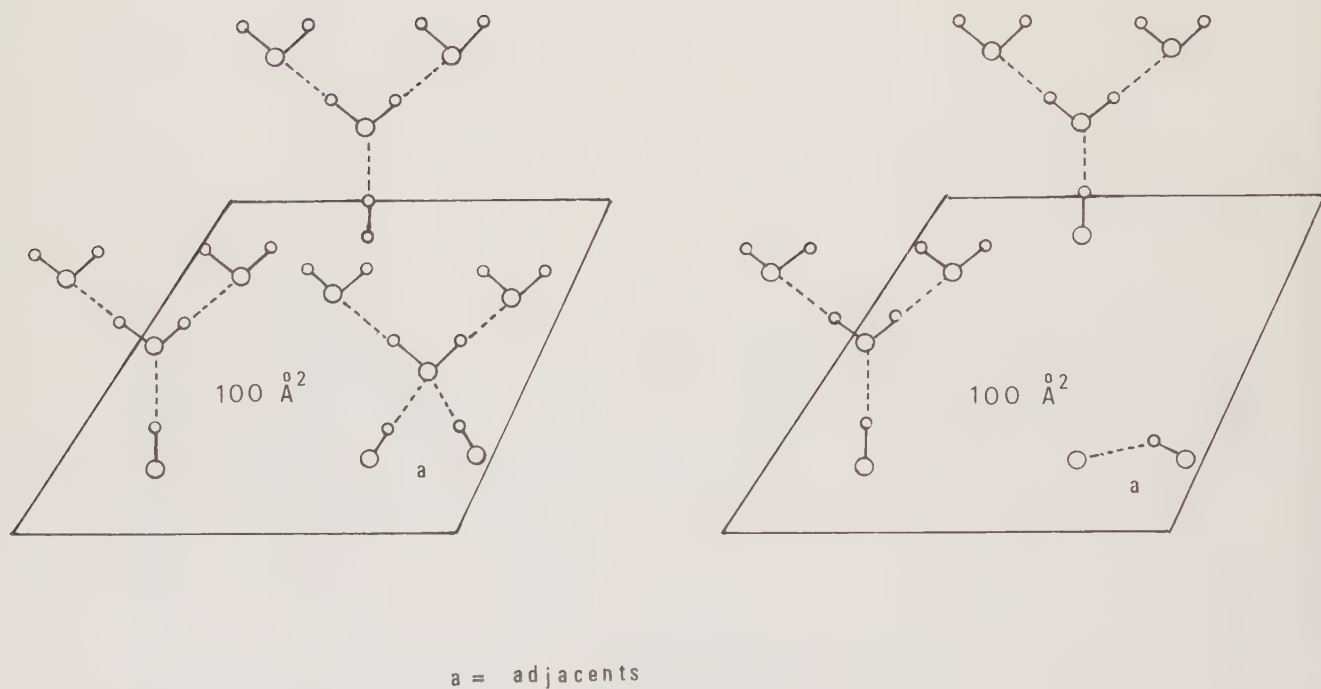


Fig. 55 - Divers types de silanols superficiels d'un gel de silice et mode de liaison avec les molécules d'eau adsorbées.



A: sur gel non calciné

B: sur gel calciné 400°C

Fig. 56 - Représentation de la fixation des molécules d'eau adsorbées sur une section basale de 100 Å^2 de gel de silice non calciné et calciné à 400°C .

La valeur de U s'explique alors par la somme de l'énergie nécessaire pour la rupture d'une liaison H, soit 0,22 à 0,26 eV /231/, et de celle nécessaire à l'orientation d'une molécule d'eau (analogie avec l'orientation d'un défaut du type L selon Bjerrum) /209/, soit environ 0,11 eV, d'où un total de l'ordre de 0,35 eV.

Les silanols adjacents ont, d'après la littérature, la faveur comme sites d'adsorption de l'eau /224, 229, 230, 232, 233/. Mais du fait du pontage de deux silanols par chaque molécule d'eau, celle-ci est doublement liée et par conséquent n'a qu'une mobilité des plus réduites. En outre, leur présence, suppose une densité hydroxylique forte, or elle n'est jamais supérieure en moyenne à 4 ou 5 OH par $100 \text{ \AA}^2$ /224, 226, 234, 235/. Par ailleurs, la calcination modérée (400°C) que nous avons fait subir à certains de nos échantillons a pour effet de provoquer le départ d'eau préférentiellement par condensation des hydroxyles voisins. Les mesures diélectriques montrent la permanence et même l'exaltation de la bande B_α par rapport au gel non préalablement traité par calcination. Au sujet des échantillons traités, ajoutons qu'il n'y a pratiquement pas de pertes par conductibilité au-dessous de 225°K environ (à 1 kHz). La déshydroxylation des silanols adjacents doit en être responsable du fait de l'espacement encore plus grand entre les molécules d'eau portées par les silanols isolés. Il s'en suit une difficulté du cheminement des porteurs de charge (protons) à travers la première couche adsorbée. L'exaltation de B_α dont nous venons de parler résulte de ce que la bande apparaît parfaitement profilée dans le spectre non "entaché" par les pertes dues à la conductibilité.

Nous ne savons si les silanols géminés sont présents. Muroya et Kondo /236/ les ont signalés sur leurs gels mais, plus par déduction que par preuve expérimentale. De toute manière, ces silanols doivent se comporter du point de vue diélectrique et liaison comme les précédents.

Si on suppose une densité hydroxylique superficielle de 4 par $100 \text{ \AA}^2$, dont au moins deux correspondent à des silanols adjacents, on voit figure N° 56 que, seules, trois molécules d'eau peuvent être adsorbées. Ce qui est insuffisant pour couvrir la surface offerte par le substrat puisqu'une molécule occupe $12,5 \text{ \AA}^2$ /142/. La couverture pour être complète exige au moins huit molécules. Elle est atteinte lorsqu'on admet une adsorption préférentielle à un deuxième niveau de la couche d'adsorbat. Les molécules de ce niveau sont liées à celles du précédent par une liaison H simple. On explique ainsi que la bande α passe par un maximum pour q_m (ou $\theta \approx 1$). Notons que sur les neuf molécules contenues dans les deux niveaux, seules huit relaxent à 0,37 eV. En effet, celle qui est pontée sur les deux silanols adjacents ne peut s'orienter qu'après rupture de deux liaisons.

Dans le cas de l'échantillon calciné, il semblerait que la couverture ne puisse être complète qu'avec un troisième niveau (figure 56b). Il ne doit pas être perdu de vue que les termes "couche monomoléculaire" n'impliquent pas une réalité physique mais une épaisseur statistique comme celle admise dans la théorie B.E.T.

Il est évident qu'avec le remplissage de la monocouche, les processus d'orientation deviennent de plus en plus coopératifs, d'où un comportement diélectrique différent dès la deuxième monocouche.

La bande B_{α} se manifeste également pour le gel C-S-H pur ou au sein des pâtes durcies de silicates calciques hydrauliques, mais seulement dans un domaine d'hydratation limité (θ compris entre 1 et 2 à 3).

L'existence d'hydroxyles, à la surface de C-S-H portés par Ca^{2+} ou Si^{4+} , étant admise (§ I.121.2), il y a tout lieu de considérer que l'on a également affaire à des liaisons hydrogène. Précisons que la liaison H s'exerce entre deux atomes d'oxygène quel que soit le cation auquel ils sont rattachés. Nous avons d'ailleurs obtenu la bande B_{α} pour un gel d'alumine à usage chromatographique, partiellement déshydraté ($T_M = 149^{\circ}K$; $\epsilon''_{BM} = 3,4$; $U_B = 0,38 \text{ eV}$).

Le fait qu'il n'y ait pas d'absorption du type B_{α} pour $\theta < 1$ est, au stade actuel du développement de notre mémoire, difficile à expliquer. Mais il paraît intuitif de le relier à une eau fortement liée, comme l'est celle située entre les feuillets des corps phylliteux. Une meilleure connaissance de la structure de la phase C-S-H nous permettra de formuler des hypothèses.

III.454.3 Hypothèses sur l'origine de la bande B_{β}

Il est exclu de revenir sur la validité du mécanisme qui lui a été attribué, notamment par Mamy /95/. Nous n'insisterons que sur le fait qu'il implique la rupture de deux liaisons H, que ce soit dans la glace ou dans la monocouche d'eau comprise entre deux feuillets de montmorillonite. Du point de vue énergie libre d'activation, on a en procédant au calcul de U de la même manière que pour B_{α} :

$$(0,22 \text{ à } 0,26) \times 2 + 0,11 = 0,55 \text{ à } 0,63 \text{ eV.}$$

Si la surface des gels de silice ne comprenait que des silanols adjacents avec molécules d'eau pontées, U serait nécessairement de cet ordre. Il n'y aurait donc pas de bande B_{α} .

Du fait que $U_{B_{\beta}}$ est plus élevé que $U_{B_{\alpha}}$, il est normal que la bande B_{β} se manifeste pour des T_M supérieurs à ceux de B_{α} .

III.454.4 Discussion sur l'existence de la bande B_{α}

Cette bande est difficile à percevoir car elle est rapidement masquée par B_{β} dès que q (ou θ) croît. Mais il y a d'autres raisons qui sont à l'origine B_{β} de la difficulté.

La monocouche d'eau interfeuille des montmorillonites ne peut relaxer pour U inférieur à environ 0,58 eV parce que les faces de ces feuillets ne portent pas d'hydroxyles. En effet, le feuillet de montmorillonite est constitué théoriquement d'une couche d'octaèdres aluminiques, plus ou moins hydroxylés, comprise entre deux couches de tétraèdres siliciques non hydroxylés. Mamy /95/ a donné une explication du comportement diélectrique de l'eau interfeuille. En s'inspirant des travaux de Pezerat /237/, il a montré que la monocouche d'eau comprend en fait deux plans de molécules. Chacune de celles-ci, contenue dans l'un des plans, a une liaison H avec le feuillet qui lui fait vis-à-vis et une autre avec une molécule d'eau voisine contenue dans le deuxième plan. Sa liaison avec le feuillet serait assurée par un proton qui lui appartient, alors que pour la silice elle est assurée par le proton du silanol.

Baron (A) /94/ ne l'a pas observée pour des kaolinites dont le feuillet comprend une couche octaédrique de Al à plan externe d'hydroxyles. Mais, toutes ses manipulations ont été effectuées avec θ supérieur à 2,9.

Muroya et Kondo /236/ ont indiqué qu'ils obtiennent pour des gels de silice une bande, à 1 kHz, ayant $T_M \approx 143^\circ\text{K}$ et $U \approx 0,21 \text{ à } 0,30 \text{ eV}$ lorsque θ est voisin de zéro et une autre bande ayant $T_M \approx 180^\circ\text{K}$ et $U \approx 0,47 \text{ à } 0,60 \text{ eV}$ lorsque θ prend des valeurs plus élevées mais néanmoins inférieures à un. Ces résultats sont sensiblement analogues aux nôtres, à la valeur de θ près (peut être parce que la surface spécifique mentionnée est supérieure à la valeur réelle). Il y a, en revanche, une divergence surprenante d'interprétation des phénomènes d'absorption. La première bande serait due à la diffusion des protons par l'intermédiaire des groupements silanols. La seconde serait due à un effet Maxwell-Wagner.

Or si la diffusion peut être à l'origine d'une conduction à basse température, on voit mal pourquoi elle se manifesterait de la même manière qu'une relaxation dipolaire. Quant à l'effet Maxwell-Wagner, nous l'avons réfuté ; d'ailleurs, il ne semble pas qu'il puisse se manifester lorsque les processus coopératifs de migration des porteurs de charge sont empêchés, c'est-à-dire quand la monocouche n'est pas remplie.

Nous trouvons confirmation de notre thèse, d'un mécanisme basé sur la rupture d'une liaison par pont d'hydrogène d'origine hydroxylique, dans les travaux de Fontaine et Coll. /226/. Pour un gel de silice, ils ont observé un phénomène d'absorption dipolaire après adsorption de gaz NH_3 et n'en ont observé qu'un très faible après traitement chlorurant des sites Si-OH . Ils ont déduit de ces observations qu'il devait y avoir physisorption, vraisemblablement par liaison H.

III.46 CONCLUSIONS DE L'ETUDE DIELECTRIQUE

La spectroscopie hertzienne d'absorption diélectrique nous a permis d'appréhender le comportement diélectrique de l'eau adsorbée, tant sur le gel de silice que sur le C-S-H et les pâtes durcies. Cela n'a été possible qu'en opérant en basse fréquence et basse température. Rappelons que l'eau liquide relaxe à température ambiante dans le domaine des micro-ondes et que la glace le fait en ondes kilométriques. Lorsqu'on a en vue le dosage de l'eau dans une matière, il faut opérer en très haute fréquence, c'est ce qu'ont fait Tran Ngoc Lan, Chaigne et Philippe du L.C.P.C. pour la mesure de la teneur en eau dans les sols par une méthode capacitive /238/.

Nous avons plus particulièrement étudié l'absorption qui se produit à la fréquence de 1 kHz dans le domaine de température 140-175° K et montré qu'elle ressort d'une polarisation dipolaire du type Debye de l'eau adsorbée. Nous avons, surtout, mis en évidence que ce domaine était en réalité constitué de deux bandes. La première E_α se situant vers 140-150° K et ne paraissant pas encore avoir été signalée, se caractérise par une énergie libre d'activation de l'ordre de 0,27 eV. Elle ne se manifeste que pour de très faibles valeurs du taux de recouvrement ($\theta < 1$ ou 2). Elle résulterait d'un mécanisme d'orientation des molécules d'eau, après rupture pour chacune d'elles de la liaison hydrogène qu'elle possède avec le site d'adsorption hydroxylique du produit. La seconde bande E_β , mieux connue, se produit à plus haute température (160-175° K) et nécessite une énergie libre d'activation de 0,58 eV. Elle serait due à un mécanisme de polarisation par orientation de molécules d'eau avec rupture pour chacune d'elles, des deux liaisons hydrogène qui la relient à deux sites hydroxyliques voisins.

Ces résultats n'ont pû être obtenus que par une étude relativement approfondie du gel de silice pour lequel on possède une connaissance suffisante de la structure superficielle.

En ce qui concerne le gel C-S-H et les pâtes durcies, les données relatives au comportement diélectrique de l'eau adsorbée se rapportent à l'existence d'une bande B_{α} pour des valeurs de θ comprises entre 1 et 2 environ. Ce qui signifie, que jusqu'à une teneur en eau correspondant à une couche monomoléculaire, les molécules de cette eau n'ont aucune liberté de rotation (ni à fortiori de translation). Cette constatation, apparemment d'intérêt limité, va se révéler d'une très grande importance pour notre étude de la microtexture, mais seulement, dès qu'aura été abordé le problème de la répartition de l'eau dans nos produits.

III.5 ETUDE EXPERIMENTALE COMPLEXE DE LA DISTRIBUTION DE L'EAU DANS =====

LA MICROT texture.

=====

La connaissance de la distribution de l'eau dans la pâte durcie est un des moyens d'atteindre la connaissance de la texture. Mais, il faut tenir compte que cette eau se trouve sous plusieurs formes, indépendamment du fait qu'elle est répartie entre la structure, la surface et les pores de la matrice solide.

On ne peut donc envisager une étude de la distribution de l'eau sans faire intervenir un ensemble de moyens d'investigation. Il est en effet nécessaire d'une part de préciser la structure, notamment celle superficielle, des constituants solides et d'autre part d'identifier ainsi que de localiser les diverses formes d'eau.

Cette étude est par conséquent complexe sur le plan expérimental. Elle l'est également sur le plan interprétation, puisqu'elle va nécessiter la contexture de toutes les données recueillies, y compris celles de la microscopie électronique et celles de l'étude diélectrique.

III.51 MATRICE SOLIDE

Pour une pâte durcie de silicate calcique hydraulique, la matrice solide est constituée essentiellement des phases C-S-H, CH et éventuellement du silicate initial resté anhydre.

III.511 Compléments sur les caractéristiques superficielles et structurales de la phase C-S-H.

III.511.1 Surface spécifique

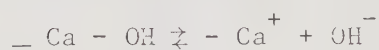
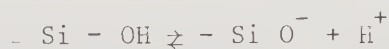
Elle n'a fait l'objet que de quelques déterminations.

Pour un échantillon de C-S-H de composition $C_{1,75} S H_{1,11}$, la mesure par la méthode d'adsorption de vapeur d'eau décrite au § I.293 donne $227 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, alors que la mesure par la méthode B.E.T. avec adsorption d'azote donne $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Nous avons indiqué au § III.22 les raisons qui sont à l'origine de cette divergence.

C'est la première valeur, qui est d'ailleurs une moyenne pour plusieurs produits, que nous avons retenue comme surface représentative. La justification en sera donnée au § III.53.

III.511.2 Potentiel électrocinétique zéta

La mesure, effectuée comme décrit en I.294, a donné sur l'échantillon de C-S-H mentionné ci-dessus et simplement dispersé dans l'eau : $\xi = -3,95 \text{ mV} \pm 1,6$. La surface est donc chargée électro-négativement. Ce qui a été également constaté par Diamond /54/ et Stein /239/, lorsque la concentration en Ca^{2+} de la phase aqueuse est faible. Poussant plus loin l'investigation, Stein a établi que le point de charge nulle se situe pour C-S-H (I) vers $4,4 \cdot 10^{-3}$ moles/litre de Ca^{2+} , quelque soit le pH. Donc, au sein d'une pâte où la phase aqueuse est toujours saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, le gel C-S-H doit avoir une charge superficielle positive. Butt et Coll. /240/ expliquent l'origine de ces charges par la dissociation des deux principaux groupements hydroxyliques de la structure, silanols et $-\text{Ca}-\text{OH}$:



Ces équilibres se déplacent en sens inverse quand le pH varie.

Nous en déduisons que le renversement de la polarité électrique superficielle en milieu calcique provient de la fixation d'ions Ca^{2+} .

III.511.3 Structure

Nous avons déjà signalé la carence de la diffraction de rayons X (§ II.441.4) et l'insuffisance de la microdiffraction électronique (§ III.331) pour les déterminations cristallographiques de C-S-H.

En revanche, la spectrométrie infrarouge nous a apporté des indications intéressantes sur l'enchaînement des groupes tétraédriques SiO_4^{4-} . Nous avons déjà vu (§ II.411.1 et fig. 26 à 28) que, sous l'effet de l'hydratation, le massif des vibrations de valence de SiO_4^{4-} a son dôme qui se déporte vers les nombres d'onde plus élevés. Initialement, celui-ci est compris entre 870 et 930 cm^{-1} ; en fin d'hydratation il se trouve stabilisé vers 930 et 970 cm^{-1} . En même temps, l'absorbance s'accroît très notablement. Cette double évolution n'est pas le fait d'une véritable translation du massif mais de la poussée d'une nouvelle bande, large et centrée sur 970 cm^{-1} .

La figure n° 57 regroupe les spectres b, c, d, obtenus pour une pâte de C_3S durcie pendant un an et soumise à divers traitements avant analyse. Le spectre "a", qui a été tracé pour comparaison, correspond au C_3S anhydre utilisé pour la pâte. Rappelons que ce silicate fait partie du groupe des nésosilicates et que, par conséquent, ses tétraèdres SiO_4 sont indépendants entre eux (mais assemblés par l'intermédiaire des octaèdres de CaO).

Outre la poussée de la bande 970 cm^{-1} , l'hydratation entraîne d'autres changements dans les vibrations dues au squelette cristallin. La bande de 520 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Ca subsiste et, de plus, est renforcée par un épaulement très intense à 460 cm^{-1} . Celle à 300 cm^{-1} , vraisemblablement liée à une vibration de déformation de Ca-O, est nettement plus forte. Une bande nouvelle, non identifiée, apparaît à 650 cm^{-1} . Ainsi que nous l'avons indiqué dans une première étude faite en collaboration avec Baron (A) /241/, tous ces changements sont en relation avec une réorganisation de l'enchaînement des tétraèdres du réseau.

Dans les silicates naturels, les tétraèdres en chaînes simples ou doubles provoquent une absorption à 961 cm^{-1} et ceux enchaînés tridimensionnellement la provoquent entre 1060 et 1205 cm^{-1} /242/. Ce qui explique pourquoi Baron (A) /79/ observe toujours une absorption à 965 cm^{-1} pour les minéraux phylliteux des argiles et pourquoi nous-même trouvons pour le gel de silice utilisé dans l'étude diélectrique une absorption centrée vers 1080 cm^{-1} .

Par analogie, il découle que le gel C-S-H des pâtes durcies a une structure phylliteuse. L'analogie est encore mieux soulignée par le fait qu'un C-S-H (I), dont la morphologie lamellaire n'est pas contestée, présente dans son spectre une bande relativement fine vers 960 cm^{-1} .



Fig. 57 - Spectres d'absorption infrarouge de C_3S anhydre et de gel C-S-H.

- a) C_3S anhydre
- b) gel C-S-H après équilibre à $p/p_0 = 0,71$ à $22^\circ C$
- c) gel C-S-H après 65 heures à $190^\circ C$
- d) gel C-S-H après deutériation par échange de vapeur

L'épaulement que l'on constate vers les fréquences élevées dénote toutefois une tendance vers la structuration réticulée dans l'espace. Cette tendance s'est trouvée encore plus accusée pour une pâte de C_3S soumise à une lixiviation répétée sur creuset filtrant. Le produit ainsi obtenu, dont le rapport C/S (chaux sur silice) n'est plus que de 1,32 au lieu de 1,74 pour le gel de C-S-H normal, donne une bande à 1053 cm^{-1} (donc proche de celle du gel de silice qui vibre autour de 1080 cm^{-1}).

Ajoutons que la double bande dans l'intervalle $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ relève des vibrations d'anions CO_3^{2-} . L'importance de l'absorption ne reflète en rien l'importance quantitative des carbonates dont il est quasiment impossible d'empêcher la formation intempestive. En effet, la méthode est extrêmement sensible à ces anions. Moins de 0,5 % de carbonate de calcium dans le produit étudié est aisément détecté.

III.512 Compléments relatifs à la morphologie et à la structure de la portlandite.

La portlandite, bien qu'étant de l'hydroxyde de calcium pur, se distingue de celui-ci. Nous avons, tant dans l'étude de la cinétique d'hydratation que dans la présente étude, relevé les particularités suivantes :

- la micro-analyse thermique différentielle donne un pic à 430°C , alors que la chaux libre initialement présente dans le silicate anhydre (ou dans le clinker Portland) donne un pic vers 460°C . Il n'est pas rare de voir coexister les deux pics (§ II.411).
- la diffraction de rayons X indique une distribution de raies dont les intensités relatives sont sans rapport avec celles du $Ca(OH)_2$ normaux, bien que les échantillons soient préparés avec une désorientation convenable des agrégats. Cette divergence avec les données de la fiche ASTM N° 4-0733 est particulièrement accusée en ce qui concerne les rapports des intensités liées aux paramètres cristallographiques a et c.
- la microscopie électronique a mis l'accent sur le polymorphisme des particules de la phase CH : cristaux prismatiques, plaquettes dont l'habitus hexagonal est souvent presque parfait, feutrages, globules caractéristiques d'un état amorphe, etc...
- seule la spectrométrie infrarouge ne révèle rien de particulier.

Rappelons que nous avons essayé d'étudier la répartition des différentes formes de chaux dans les pâtes de silicates, c'est-à-dire chaux libre, $Ca(OH)_2$ fixée sur la surface et groupes CaO_6 de la structure, en les séparant par électrodialyse, mais en vain (voir § I.291).

Les anomalies précédemment énumérées font douter de la pureté structurale de la portlandite par rapport à Ca(OH)_2 normal. Certains auteurs ont envisagé la possibilité d'une solution solide entre CH et C-S-H /143 - 179 - 188/. Shpynova et coll. /243/, eux, ont proposé une structure basée sur celle de Ca(OH)_2 dans laquelle 4 des hydroxyles seraient substitués par un groupement SiO_4^{4-} . Nous-même, avons été tenté par cette proposition en raison de la persistance du spectre de diffraction des électrons dans toutes les plages de C-S-H observées au microscope électronique /176/. Il semblerait qu'elle doive être rejetée, les analyses élémentaires à la micro-sonde électronique de Castaing n'ayant pas révélé la présence de silicium dans les plages de portlandite /138 - 244/. Terrier /245/ en a cependant trouvé un peu.

III.513 Comportement de la matrice solide aux effets de la carbonatation

Lors de l'étude diélectrique, nous avons été amené à provoquer la carbonatation de nos produits pour neutraliser l'excès de porteurs de charges non liées, en l'occurrence les ions Ca^{2+} (et par suite OH^-) contenus dans la phase aqueuse. Pour savoir quelles devaient être les limites à ne pas dépasser, afin de ne pas altérer la phase C-S-H, nous avons dû effectuer une étude relativement systématique.

Par ailleurs, il est bien connu que l'action du CO_2 sur les bétons de ciment a tantôt un effet bénéfique, tantôt un effet nocif. L'alternative des effets peut dépendre, a priori, de la porosité. C'est ce que nous avons voulu vérifier.

Nous avons commencé par examiner le comportement mécanique de pâte pure et de mortiers de ciment Portland C.P.A.

Des éprouvettes de pâte et de mortiers, ceux-ci étant de différentes porosités (type dit "normal", semi-poreux et poreux), ont été confectionnées au format 4 x 4 x 16 cm et placées 24 heures après le gâchage dans deux armoires, l'une à air humide (éprouvettes témoins) et l'autre à atmosphère CO_2 humide (éprouvettes carbonatées). L'humidité était assurée dans chaque armoire au taux d'hygrométrie relative de 45 % par une solution saturée de carbonate de potassium. Les résistances à la compression et à la traction ont été mesurées après une conservation à 20°C dans les conditions qui viennent d'être décrites, à la température constante de 20°C et, ce, pour des durées de 14, 28 jours et 7 mois. Les résultats exprimés en bars sont consignés dans le tableau n° XXII.

Nature éprouvettes		Durée de Conservation											
		14 jours				28 jours				7 mois			
		T		C		T		C		T		C	
Désigna- tion	% CPA	R _c	R _t	R _c	R _t	R _c	R _t	R _c	R _t	R _c	R _t	R _c	R _t
Pâte pure	100	217	38,5	230	64,8	306	33,2	400	75,3	396	42	474	80
Mortier dit normal	25	399	69,8	399	81,7	473	64,2	509	87,5	529	88,2	825	111,6
Mortier semi- poreux.	20	228	53,8	312	50,0	290	56,0	406	65,4	320	54	640	97,8
Mortier poreux.	10	77	22,5	75	23,5	93	26,6	89	24,0	120	33,7	129	29,1

T et C respectivement témoin et carbonaté

R_c et R_t respectivement résistances à la compression et à la traction.

TABLEAU XXII - EFFET DE LA CARBONATATION SUR LES RESISTANCES MECANQUES DE PATE ET DE MORTIERS DE C.P.A.

Il ressort que l'action du CO_2 , effectuée dans les conditions indiquées, accélère le durcissement et accroît les résistances finales d'autant mieux que le matériau est moins poreux. La résistance à la traction est de loin la plus sensible à cette action. Pour la pâte pure (macroporosité faible). R_t , après carbonatation, est de l'ordre du double, de celle du témoin. En revanche, quand la porosité est importante, R_t finit par décroître quand le temps croît.

Nous avons ensuite suivi l'action du CO_2 par l'effet sur la composition minéralogique de diverses pâtes (C.P.A., C_3S , C_2S_β , laitier de haut-fourneau en présence de chaux, etc...). Celles-ci, 24 heures après gâchage dans le rapport E/L (eau/liant) de 0,5, ont été placées en exsiccateur rempli de CO_2 à la pression atmosphérique, l'humidité étant maintenue constante à 76 % par une solution de KCl. Nous nous limitons, ici, à la présentation des résultats relatifs aux seules pâtes de silicates.

Les figures N° 58 et 59 donnent les résultats d'analyses thermogravimétriques des pâtes hydratées pendant 7 jours (C_3S) et 10 jours (C_2S_β) de conservation avec et sans CO_2 . Nous constatons que 83 % du CaO total initialement contenu dans C_3S se trouve carbonaté alors que la chaux d'hydrolyse du témoin ne représente que 19,5 % de ce CaO total. Dans le cas de la pâte de C_2S_β , ces deux valeurs sont respectivement 72 % et 2,4 %. Nous voyons donc que la décomposition par le CO_2 du gel de C-S-H doit devenir totale par une action un peu plus prolongée. En outre, la carbonatation ne pouvant avoir lieu directement sur C_3S (les carbo-silicates calciques ne se synthétisent pas à température ambiante) il y a obligatoirement hydrolyse préalable du matériau de départ. Ce qui fait que le C_2S_β , qui ne s'hydrate que très lentement, (degré d'hydratation $d_H \approx 0,04$ après 10 jours) subit en présence de CO_2 une accélération considérable de son hydrolyse puisque celle devient aussi rapide qu'avec C_3S ($d_H = 0,47$ après 7 jours). Il en est de même pour le mélange laitier + CaO , alors que sans CaO le laitier ne s'hydrolyse qu'en quantité infinitésimale.

L'identification des constituants des pâtes carbonatées a été faite par spectrométrie infrarouge. La comparaison de l'un des spectres avec celui du gel de silice permet d'affirmer que les produits de décomposition sous l'effet du CO_2 sont la silice et bien entendu, le carbonate de calcium. Nous n'avons d'ailleurs jamais pu mettre en évidence, quelle que soit la méthode utilisée, la présence de carbo-silicate calcique hydraté (scawtite par ex.). Par contre, nous avons confirmé la présence du gel de silice à l'aide de la méthode diélectrique (voir § III.453).

Il semblerait y avoir contradiction entre les améliorations constatées des performances mécaniques et l'effet de destruction du gel de C-S-H, lorsque les pâtes sont traitées par le CO_2 . En fait,

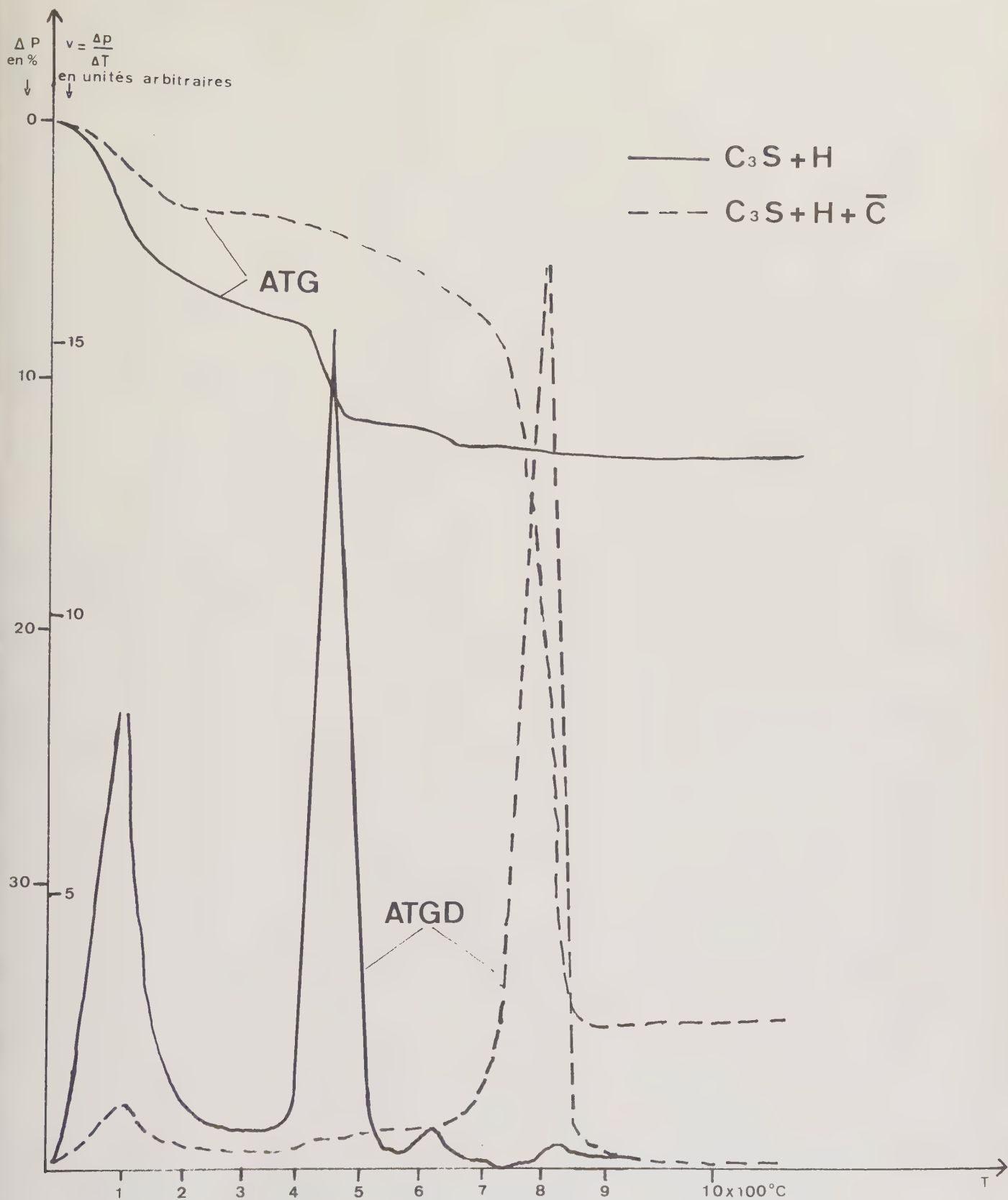


Fig. 58 - Influence de la carbonatation sur des pâtes de C_3S ; courbes d'analyse thermogravimétrique normale (A.T.G.) et d'analyse thermogravimétrique différentielle (A.T.G.D.).

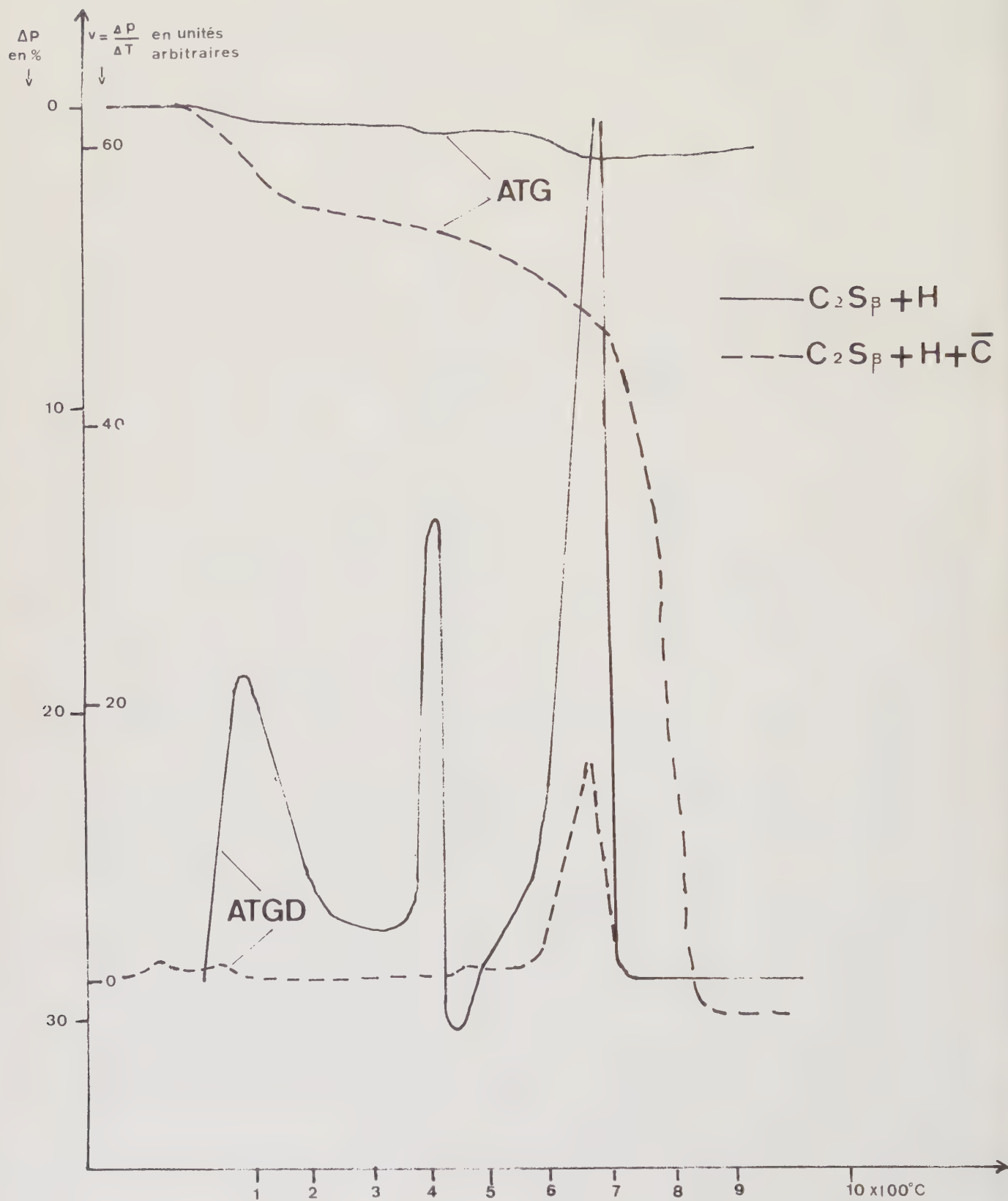


Fig. 59 Influence de la carbonatation sur des pâtes de C_2S_β ; courbes d'analyses thermogravimétriques.

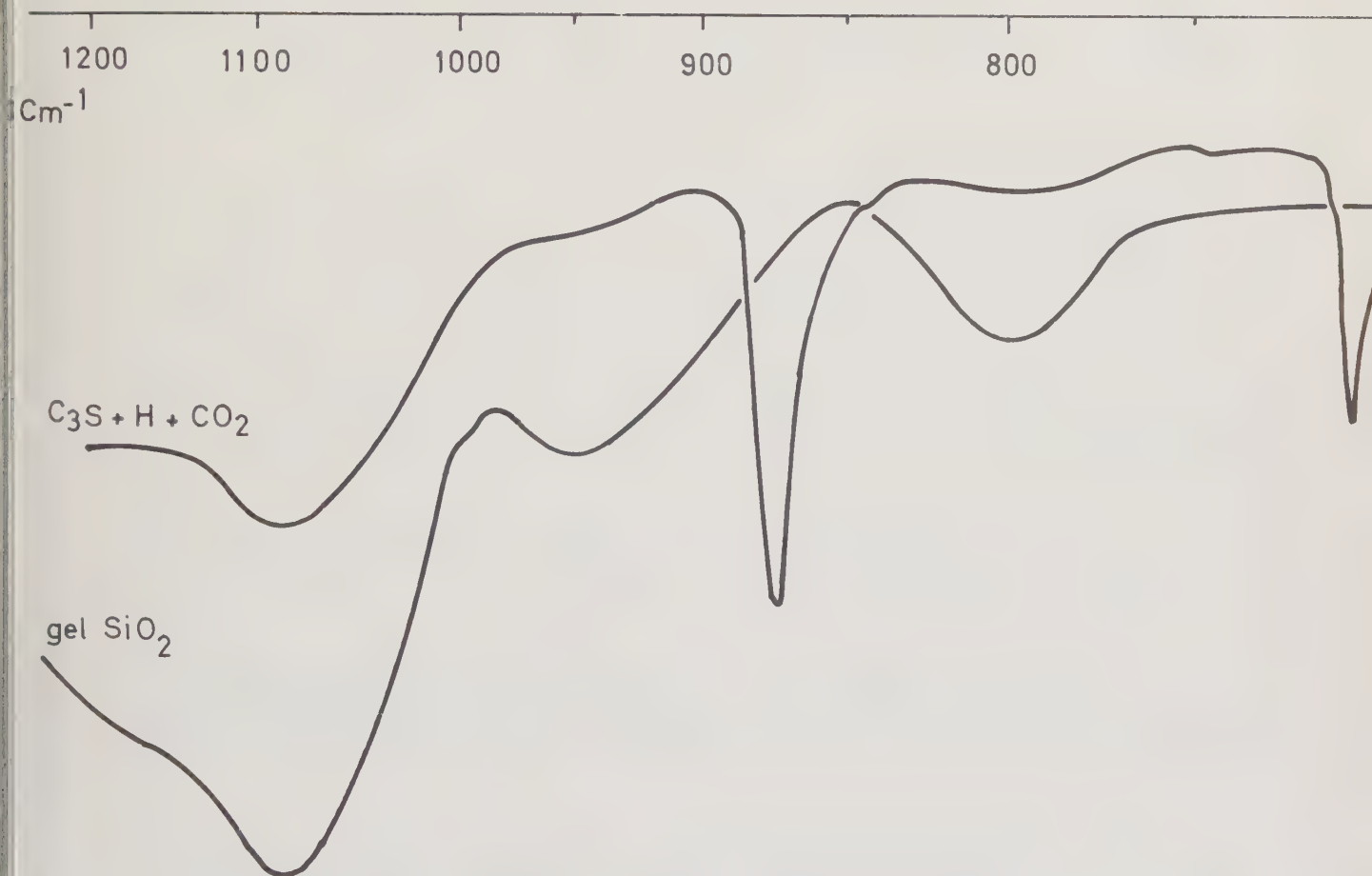


Fig. 60 - Influence de la carbonatation sur une pâte de C_3S : spectre d'absorption infrarouge (pour comparaison, spectre d'un gel de silice).

c'est une affaire de porosité, donc de texture. Il est évident, d'après les résultats du tableau N° XXII, que la transformation des constituants de la matrice solide en gel de silice et en calcite plus ou moins bien cristallisée (et même vatérite) n'est possible qu'avec la pénétration du CO_2 dans la texture. Elle ne paraît pas avoir lieu, malgré la possibilité de transfert par l'eau incluse, pour les systèmes relativement compacts. C'est donc que les carbonates formés obturent les pores. Le CO_3Ca est d'ailleurs réputé imperméable au CO_2 (et à la vapeur d'eau) /246/. Ce composé assure alors une protection des hydrates calciques et silico-calciques et en outre peut même favoriser l'hydratation en atmosphère desséchante, la formation de CaCO_3 se faisant avec libération d'eau /247/. Le traitement par CO_2 , moyennant quelques précautions d'application, semble devoir offrir certaines perspectives d'utilisation en technologie du béton, notamment en préfabrication /248/.

III.52 PHASE AQUEUSE

III.521 Formes d'eau présentes dans les pâtes durcies

Les formes d'eau coexistant avec la matière solide ont fait l'objet de nombreuses classifications, les unes sur la base de considérations structurales, les autres sur celle de considérations énergétiques /96/.

Dans le cadre de notre étude, nous avons adopté la classification simplifiée suivante : eau libre, eau de sorption (chimie et physiosorption), eau combinée.

Pour l'eau combinée, il faut distinguer l'eau hydroxylique, qui se forme par condensation des hydroxyles internes et superficiels, de l'eau moléculaire de cristallisation ou éventuellement d'enclathration.

L'eau de sorption est l'eau soumise à des champs de forces superficielles. La distinction entre physi et chimisorption n'est pas très nette. Elle ne dépend que de la grandeur des énergies de l'adsorption, quelques kilocalories par mole pour la première, plus d'une dizaine pour la seconde (soit plus de 0,4 eV environ). Nous faisons entrer dans cette catégorie, l'eau liée par pont d'hydrogène (d'énergie intermédiaire entre celles de physi et chimisorption) et l'eau de solvation des cations situés à la surface du solide.

L'eau libre est bien entendu l'eau extérieure au solide mais qui n'est plus dans le champ d'influence des forces superficielles de celui-ci.

Dans les pâtes durcies, ces différentes catégories d'eau peuvent cohabiter. Mais du point de vue identification et dosage, on se limite généralement à distinguer eau évaporable et eau non évaporable, c'est-à-dire (voir § II.43) celle qui est éliminée et celle qui est retenue après mise en équilibre de la pâte avec la glace à -79°C (séchage D). La première comprend l'eau libre et l'eau adsorbée la moins liée. La seconde comprend l'eau adsorbée la plus liée, l'eau interfeuillet (éventuellement présente) et l'eau combinée de la structure.

Il nous faut souligner que la phase aqueuse, c'est-à-dire l'eau autre que celle combinée dans la structure, est un constituant à part entière de la texture. Elle remplit en permanence, et non de façon éphémère ou accidentelle, la totalité du réseau de pores. Elle joue, comme on le verra au § III.625, un rôle essentiel dans le comportement physico-mécanique des pâtes.

Elle est constituée dans sa majeure partie d'eau de sorption du fait de l'importance de l'étendue de surface et de celle de la microporosité, l'eau libre n'étant présente que dans les gros macropores et les cavités. C'est la raison pour laquelle la phase aqueuse est plus communément appelée eau adsorbée et est étudiée en tant que telle. On sait tout l'intérêt qu'excite l'étude de l'eau adsorbée, d'autant que les propriétés de celle-ci sont liées aux paramètres géométriques, physico-chimiques et structuraux de l'adsorbant. On sait aussi que dans ce type d'étude les méthodes de spectroscopie moléculaire sont parmi les plus fructueuses. Certains auteurs, dont nous citerons plus loin les travaux, les ont appliquées aux pâtes durcies, mais généralement sans les associer entre elles. Pour notre part, nous avons fait intervenir la spectrométrie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire et, nous l'avons vu, la méthode diélectrique de spectroscopie hertzienne. En outre, en vue principalement de tenir compte de la contribution de l'eau de la structure dans les interactions avec les rayonnements électromagnétiques, nous les avons associées avec l'analyse thermogravimétrique type Mac Bain. Nous exposons, ci-après, l'apport de ces méthodes dans la détermination des diverses catégories d'eau des pâtes.

III.522 Tentatives de détermination par méthodes chimiques

Pour doser l'eau libre éventuellement présente nous avons pensé en premier lieu à la méthode Karl Fischer, mais l'application à nos produits s'est révélée infructueuse (voir I.292).

Baron (A) /235/, après une étude bibliographique poussée des méthodes de dosage de l'eau et des hydroxyles superficiels, a montré expérimentalement que la méthode à l'hydruure mixte de lithium et d'aluminium donnait de bons résultats pour le dosage des OH à la surface de gel de silice poreux. Or nos produits sont poreux. Par suite, comme dans tous les cas où il y a difficulté de pénétration de l'un des réactifs, la méthode n'est plus valable.

La méthode au diborane gazeux, appliquée notamment par Uytterhoeven aux gels de silice poreux et non poreux /249/, devrait convenir du fait de la grande mobilité du gaz, mais elle est condamnée parce que les produits qui se forment dès le début de la réaction obstruent l'entrée des pores /250/.

III.523 Détermination par thermogravimétrie en atmosphère contrôlée

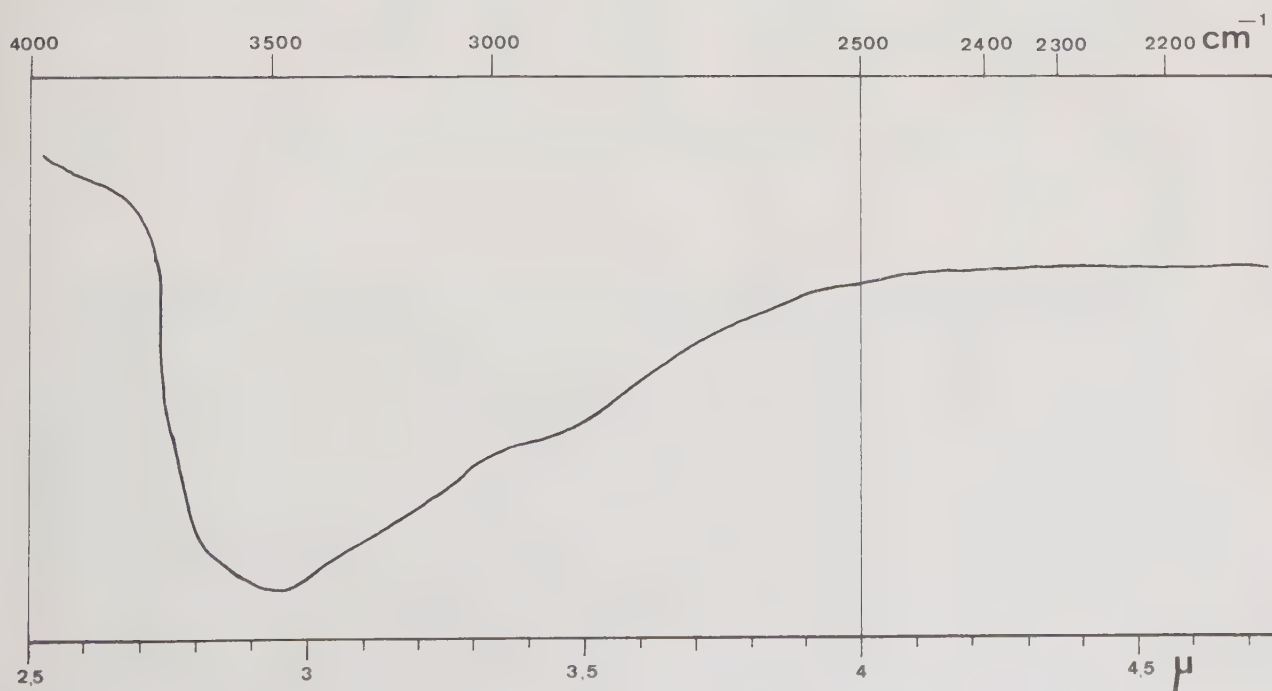
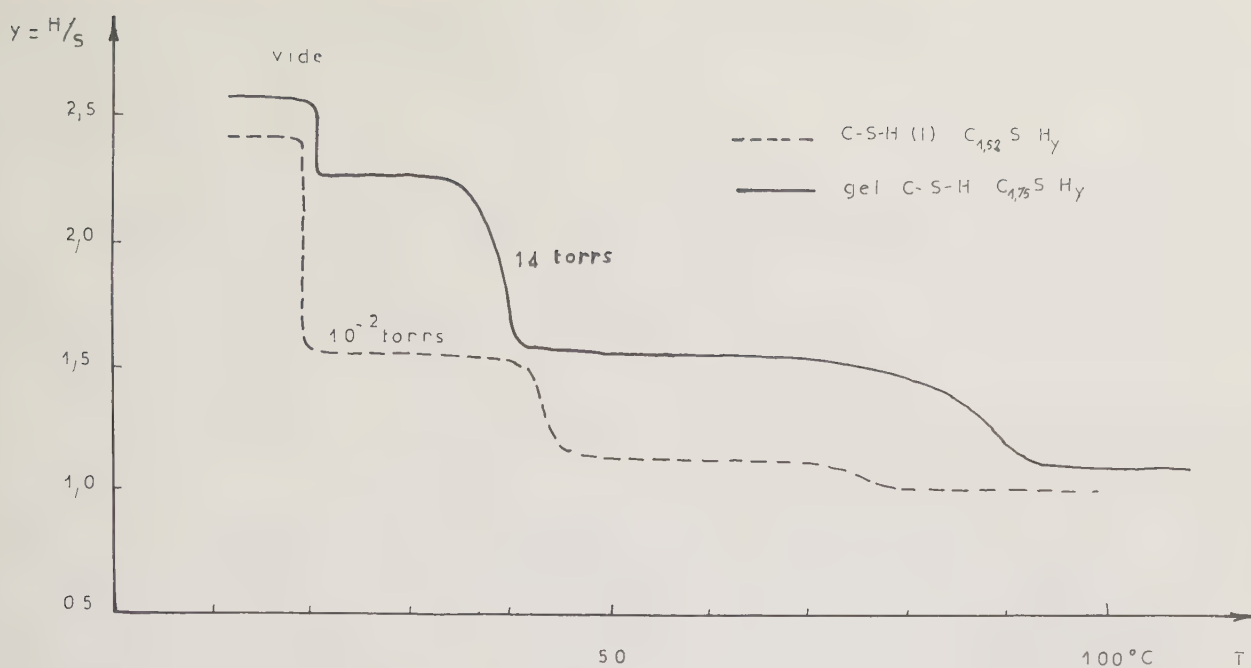
Grâce à la thermobalance Mac Bain décrite en I.28 nous sommes parvenu à montrer qu'il existe dans un gel de C-S-H différents paliers de pertes d'eau. Nous avons d'ailleurs confirmé, dans une certaine mesure, ces résultats à l'aide d'une thermobalance classique équipée pour opérer à tension de vapeur d'eau contrôlée et à vitesse très lente 2°C/h.

Le tableau N° XXIII et la Figure N° 61 résument les résultats obtenus pour un hydrosilicate calcique semi-cristallisé du type C-S-H (I) et pour un gel de C-S-H extrait d'une pâte durcie.

Etat d'hydratation	Conditions de dessiccation	C-S-H (I)	Gel C-S-H
2	Après $\rightarrow$ à température ambiante en atmosphère saturante	$C_{1,52} S H_{2,42}$	$C_{1,75} S H_{2,58}$
1	Sous 14 torrs de vapeur d'eau : palier entre 40 et 70°C		$C_{1,75} S H_{1,59}$
	Sous $\approx 10^{-2}$ torr de vapeur d'eau palier entre 20 et 40°C	$C_{1,52} S H_{1,56}$	
0	Après dessiccation équivalente à séchage D, ($0,5 \cdot 10^{-3}$ torr).	$C_{1,52} S H_{1,02}$	$C_{1,75} S_{1,11}$

TABLEAU N° XXIII - DETERMINATION DES ETATS D'HYDRATATION D'UN GEL DE C-S-H ET DE C-S-H (I) PAR THERMOGRAVIMETRIE SOUS VAPEUR D'EAU.

Compte-tenu d'une certaine imprécision sur la détermination du rapport molaire $y = H/S$ (eau sur silice, voir § II.43), nous pouvons dire qu'il existe trois états d'hydratation. Le premier état correspond au séchage D ; il n'y a pas d'eau de sorption. Le second, "état 1", est tel qu'approximativement une demi-mole d'eau reste fixée par "mole" de silicate. Le troisième, "état 2", est tel qu'une mole d'eau environ s'est ajoutée à la mole silicatée, par rapport à l'état précédent.



L'existence de ces états d'hydratation sera commentée à propos du modèle de distribution de l'eau (§ III.53).

Remarquons qu'ils ne sont pas décelés en thermogravimétrie non isobare (voir § II.43 et figure N° 24). En revanche, ils le sont par microanalyse thermique différentielle qui enregistre dans l'important massif endothermique compris entre l'ambiante et 200°C, trois maxima situés vers 55 °C, 100 à 125°C et 150 à 180°C (Voir courbe b de la figure N° 12 du Chapitre II). La position et l'intensité de ces pics dépendent bien entendu de la teneur et de l'enthalpie des formes d'eau correspondantes. Dans le cas de C-S-H (I), seuls les deux derniers apparaissent ; la température qu'ils indiquent est légèrement inférieure à celle du gel C-S-H en raison d'une meilleure cristallinité (courbe a de la figure n° 12).

Le premier départ d'eau décelé en A.T.G. (état 2 → état 1), ou par A.T.D., pic vers 55°C, mérite une attention particulière. En thermogravimétrie isobare, lors des cycles chauffage-refroidissement de 20 à 100°C, le départ se produit en donnant lieu, entre 35 et 40°C, à une perte de masse très rapide. Cette rapidité ne se manifeste que dans le sens de la montée en température. Sans pouvoir l'expliquer, nous faisons cependant le rapprochement avec l'effet thermodiélectrique constaté dans ce même intervalle de température (voir § III.453).

III.524 Détermination par spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge permet de distinguer aisément l'eau hydroxylique de l'eau moléculaire. Dans certains cas, elle peut renseigner sur la localisation, l'orientation et même l'environnement des molécules d'eau, lorsque celles-ci sont adsorbées.

Nous avons à ces fins, plus particulièrement examiné la¹¹ réponse donnée pour nos produits dans la gamme spectrale 2500-4000 cm^{-1} , en opérant avec la résolution maximale du spectromètre Leitz III G, soit 300 traits par mm.

Le spectre présenté figure N° 62 correspond à un gel de C-S-H extrait d'une pâte durcie et séché sous vide primaire. Il consiste en un énorme massif dissymétrique. Du côté des fréquences élevées, il est relativement abrupt, avec une légère cassure vers 3.670 cm^{-1} . Du côté des basses fréquences, il est en pente douce, depuis le point culminant (vers 3.450 cm^{-1}) jusqu'à 2.500 cm^{-1} .

L'ampleur du massif, tant en absorbance qu'en largeur spectrale, indique le grand nombre d'hydroxyles mis en jeu et surtout l'importante dispersion des fréquences de vibration de valence des liaisons O - H. L'absence de pics ne traduit pas nécessairement une insuffisance de résolution de l'appareillage mais plutôt l'absence de liaisons de force bien déterminée. Les vibrations dues à O - H sous l'effet du rayonnement sont, en effet, influencées par l'environnement dont principalement celui dû aux atomes Si et Ca qui les portent.

Du fait même de l'absence de résolution, l'interprétation s'avère difficile. Il est cependant possible de faire quelques remarques en procédant par analogie avec le comportement, sous divers traitements, du gel de silice.

Tout d'abord, rappelons que l'évolution en fonction du temps d'hydratation se traduit par la poussée du massif d'hydroxyles centré sur 3.400 cm^{-1} avec simultanément celle du pic attribué aux OH de la chaux à 3.640 cm^{-1} . (§ II.441.1 et fig. N° 25). Le massif, tout en croissant, a sa base et, dans une moindre mesure, son dôme qui glissent vers les fréquences plus basses (voir aussi /241/).

La figure N° 57 déjà vue, rassemble les spectres obtenus pour un autre gel C-S-H également extrait d'une pâte durcie. L'échantillon, soumis pendant 65 heures à un séchage à 190°C (courbe c), ne manifeste que peu de différences avec l'échantillon équilibré à 0,71 de pression relative de vapeur d'eau, à température ambiante, (courbe b). La bande de vibration de déformation de l'eau moléculaire résiduelle à 1640 cm^{-1} a, bien entendu, disparu avec le chauffage. Conjointement, le point culminant du massif a glissé vers 3.400 cm^{-1} et a diminué en absorbance. En fait, il y a eu écrêtage par la suppression partielle du dôme $3.600 - 3.400\text{ cm}^{-1}$. Ce dôme comprenait les vibrations de valence de l'eau moléculaire (ν_3 à 3.580 et ν_1 à 3.450 cm^{-1}), mais aussi celles qui sont attribuées dans les gels de silice (et les argiles) aux vibrations des liaisons $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$ c'est-à-dire aux ponts d'hydrogène /224/. Ce qui ne peut surprendre, puisque l'échantillon est, après un tel chauffage, dans l'état d'hydratation zéro. Les autres portions de la courbe d'absorption comprises dans le domaine du massif restent inchangées. Ce fait, à notre avis, signifie que tous les OH restant appartiennent à la structure, qu'ils soient internes ou superficiels. On remarquera qu'il n'y a pas dégagement de pic vers 3.700 cm^{-1} afférant aux hydroxyles libres, (comme celui que nous avons constaté après chauffage entre 90° et 800°C pour le gel de silice utilisé dans l'étude diélectrique. Leur présence n'est pas exclue, mais est quantitativement limitée. Vraisemblablement, ces OH libres doivent être partagés entre silanols ($\equiv \text{Si} - \text{OH}$) et groupements $-\text{Ca} - \text{OH}$. On sait que pour ces derniers, les liaisons $\text{O}-\text{H}$ sont relativement faibles, d'où les vibrations correspondantes situées vers les fréquences plus élevées.

La deutériation de l'échantillon initial n'apporte pas non plus de grands changements (voir courbe d fig. N° 57) surtout après séchage sous vide primaire. Seule, une légère protubérance est visible vers 2.700 cm^{-1} . Elle correspondrait au transfert des vibrations de liaisons H (environ 3.650 cm^{-1}) à celles de liaisons $\text{O} - \text{D} \dots \text{O}$ existant entre molécules d'eau lourde résiduelles et le support. L'état d'hydratation étant du type I, nous pouvons déduire de la persistance des bandes 3.400 à 3.550 ("dôme") et 1.640 cm^{-1} qu'il reste une eau moléculaire non échangeable par D_2O .

Le domaine $3.400 - 2.500 \text{ cm}^{-1}$ du massif reste donc stable, aussi bien après chauffage prolongé qu'après deutériation. Puisqu'il s'agit de vibrations d'hydroxyles internes, correspondant à des liaisons très fortes, il y a lieu de considérer qu'elles participent à la structure, notamment en associant les tétraèdres Si O_4^{4-} par liaison H. Bernal /251/ a, depuis longtemps, suggéré ce type de liaison dans les silicates. Par ailleurs l'afwillite, $\text{C}_3 \text{S}_2 \text{H}_3$, forme stable vers laquelle tendent tous les composés C-S-H préparés à température ambiante, donne précisément dans ce domaine deux bandes d'absorption à 2.800 et 2.400 cm^{-1} attribuées à des liaisons H entre tétraèdres /252/.

Finalement, on peut dire que les liaisons H superficielles se manifestent entre 3.600 et 3.400 cm^{-1} et que celles internes, donc intégrées dans la structure, le font entre 3.400 et 2.500 cm^{-1} .

III.525 Etude par résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique des spins protoniques appliquée à l'étude de l'eau dans les argiles, gels de silice, zéolites, etc.. a donné des résultats intéressants, notamment en ce qui concerne la mobilité et parfois la localisation des molécules d'eau dans la couche adsorbée. Quelques applications ont été faites aux pâtes de ciment ou à celles de leurs constituants. Mais, même dans le cas des travaux les plus récents /253 à 257/, les auteurs excepté Wittman et Coll. /254/, se sont limités à la description des spectres.

Nous avons, comme indiqué au § I.295, utilisé la technique à large bande. Celle-ci s'avère nécessaire chaque fois que l'on a affaire à des structures gelées, ce qui est le cas des couches d'eau au contact du solide. Il est en effet plus intéressant de s'intéresser aux signaux de déplacements qu'à ceux de couplages de spins et, par suite, il est préférable d'opérer en grande sensibilité plutôt qu'en haute résolution. Les protons de l'eau adsorbée sont soumis à des champs locaux légèrement variables en fonction de l'hétérogénéité superficielle du solide. Le champ directeur étant modulé par ces champs locaux, il en résulte une dispersion en fréquence de résonance d'où l'élargissement du signal lorsqu'on opère en balayage de champ. Cependant, pour ne pas trop perdre en résolution, les déterminations de résonance ont été faites par exploration dans le domaine relativement restreint de 5 oersteds, l'intensité du champ magnétique directeur étant de 5.975 oe .

Les mesures, faites à la température de 21°C , sont récapitulées dans le tableau N° XXIV. Les résultats, donnés en largeur de raies et en temps de relaxation transversale T_2 , sont déduits de l'enregistrement de la dérivée première de la courbe d'absorption. Les échantillons sont, pour la plupart, ceux qui ont été essayés en thermogravimétrie isobare (§ III.523). Les prélèvements dans les fins tubes porte-échantillons adéquats au spectromètre ont été effectués sous boîte à gants, les tubes étant ensuite scellés.

Echantillon			Caractéristiques de résonance (largeurs de raies ΔH en oersted et T_2 calculé en microsecondes).					
Réf.	Désignation	Etat d'hydra- tation.	1		2		3	
			ΔH	T_2	ΔH	T_2	ΔH	T_2
A	Gel C-S-H $C_{1,75} S H_{1,11}$ après sèchage D	0			Néant			
B	id. $C_{1,75} S H_{2,28}$ après $\frac{p}{p_0} = 0,71$	1 à 2	0,15 ₅	440	$\sim 0,67$	~ 103	1,03	67
C	id. après $\frac{p}{p_0}$ avec vapeur D_2O à $\frac{p}{p_0} = 0,84$	1 à 2	0,13	530	$\sim 0,56$	~ 124	0,99	67
D	id. tel quel $C_{1,75} S H_{2,58}$	2	0,12 ₅ à 0,13	551 à 530	-	-	-	-
E	Pâte $C_3S + D_2O$ E/L = 3	1 à 2	0,12 ₅	451	?	?	$\sim 0,95$	68

TABLEAU XXIV - RESULTATS DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Le premier signal, de largeur de l'ordre de 0,13 oe, est bien défini. Les deux autres le sont nettement moins bien, car, peu intenses, ils ont un rapport signal/bruit assez mauvais. Néanmoins, leur symétrie par rapport au centre géométrique du premier signal sur la courbe de dérivation permet de les repérer. On a donc affaire à une absorption de résonance donnant trois singulets isocentrés. La décomposition analytique de la large bande, dont le profil est plus gaussien que lorentzien, n'ayant pas été effectuée, les ΔH du tableau n'ont qu'une valeur indicative.

Le calcul de T_2 a été effectué à l'aide de la formule classique $T_2 = \frac{1}{\gamma \Delta H}$, avec γ = rapport gyromagnétique. La valeur de ce dernier a été établie par Seligman pour les signaux donnés par des pâtes de ciment : soit $6,9 \cdot 10^{-5} / 253$. L'application de la formule à nos produits est d'autant plus valable que ceux-ci ne renferment pas d'impuretés magnétiques.

L'échantillon A est le gel C-S-H, $C_{1,75} S H_{1,11}$, soumis au séchage D. Il n'a donné lieu à aucune bande d'absorption de résonance. Ce qui signifie qu'il n'y a pas de protons mobiles et, par suite, pas de molécules d'eau ayant une liberté de mouvement suffisante dans le domaine spectral exploré. Les H^+ des hydroxyles du réseau ne résonnent en général que vers 10 oe à la température ambiante (environ 8 oe pour C-S-H et 10 oe pour $Ca(OH)_2$).

L'échantillon B est le même gel que précédemment, mais dans un état d'hydratation se situant entre 1 et 2 (voir § III.524). Il donne lieu à trois singulets, vers 0,16 oe, 0,67 oe et 1,03 oe. Cet échantillon, après échanges répétés en atmosphère de vapeur d'eau lourde et mise en équilibre pendant 24 heures à p/p_0 de l'ordre de 0,84 à température ambiante, redonne les trois mêmes singulets (voir résultats du tableau pour l'échantillon C). Les deux premiers singulets sont toutefois plus faibles et moins larges, alors que le troisième est resté pratiquement constant. Ces constatations suggèrent que les molécules d'eau qui sont à l'origine des deux premiers sont échangeables, alors que celles à l'origine du dernier ne le sont pas.

L'échantillon D est le gel dans l'état 2 d'hydratation. L'importance de l'absorption de résonance du premier signal est telle qu'elle ne permet plus d'observer les deux autres.

L'échantillon E est une pâte de C_3S dont le "gâchage" a été effectué à l'eau lourde et dont le séchage a été fait par mise en équilibre avec du silicagel, après dégazage sous vide primaire. On retrouve sensiblement les mêmes résultats que pour l'échantillon E sauf que le deuxième signal, mal dégagé du premier, n'a pu être relevé.

Les attributions de ces bandes donnent lieu à de grandes divergences entre les auteurs. Seule, la première, $\Delta H \approx 0,12$ à 0,2 oe, paraît bien connue et est commune aux argiles, gels de silice, zéolites, etc... Elle a d'ailleurs été obtenue pour un silicagel soumis aux mêmes conditions expérimentales que nos produits. On l'attribue généralement à l'eau adsorbée en multicouches : quant aux deux autres bandes, la confrontation avec les données de la littérature est décevante. Selon certains auteurs,

l'eau adsorbée en monocouche ou interfeuillet pourrait donner lieu à des ΔH supérieurs à 2 oe (2,6 dans le cas de zéolites /258/). Pour des pâtes de ciment C.P.A. ou de ses constituants silicatés, il a été signalé que cette même catégorie d'eau pouvait donner des valeurs supérieures à 1 /257/, voire supérieures à 2 oe /254a/.

Récemment, dans une étude combinant A.T.D., R.M.N. large bande et R.M.N. à écho de spin, Englert et Wittman /254b/ ont proposé les attributions suivantes : 0,2 oe pour l'eau des macropores ($r_h > 10^{-5}$ cm), 0,3 oe pour l'eau des micropores et 0,6 oe pour celle des espaces interfoliaires. Compte tenu de l'acquis des méthodes d'investigations précédemment examinées nous proposons : que le premier signal, $\Delta H = 0,1$ à $0,2$ oe corresponde à l'eau multicouche des micropores ; que le second corresponde à l'eau adsorbée en première couche monomoléculaire et le troisième à une eau interfeuillet (dont les protons ne sont pas échangeables par les deutérons).

Pour être complète, une étude R.M.N. implique la détermination directe des temps de relaxation T_1 (spin-réseau ou composante longitudinale de l'aimantation protonique) et T_2 (spin-spin ou composante transversale). Ces données sont, en effet, indispensables pour pouvoir décrire les mouvements des molécules d'eau à l'aide du temps de corrélation de translation et/ou de rotation et du temps de séjour (s'il existe plusieurs populations d'eau).

N'ayant pas eu recours à la R.M.N. à écho de spin (ou à impulsion), nous nous sommes contenté, comme on l'a vu, de calculer T_2 . Signalons au sujet des déterminations directes, le désaccord total entre Seligman /253/ qui n'a pas constaté d'écho de spin, alors que Englert et Wittman /254b/ l'ont constaté aussi bien pour les pâtes de ciment que pour celles de silicates calciques. Les seconds ont même trouvé, pour l'eau des micropores, deux valeurs de T_1 (donc indice de deux populations d'eau) par mesure effectuée.

Nos valeurs de T_2 , obtenues par calcul, s'accordant en ordre de grandeur avec celles déterminées expérimentalement par ces derniers auteurs, nous avons fait une approche du temps de corrélation en utilisant la formule de Bloembergen, Purcell et Pound /259/ : $\Delta H = 1,9 \cdot 10^6 \tau_c$. Nous obtenons, respectivement à nos trois signaux $0,7 \cdot 10^{-7}$, $3,5 \cdot 10^{-7}$ et $5,4 \cdot 10^{-7}$ s rad⁻¹. Ces valeurs sont analogues en grandeur à celles déduites des T_1 et T_2 expérimentaux, après calcul à l'aide des formules de Kubo et Tomita /260/. En effet, que ce soit pour une chabasie naturelle /218/, pour une montmorillonite sodique /261/, pour un gel de silice /262/ ou pour un gel de C-S-H /254 b/, le temps de corrélation est toujours de l'ordre de 10^{-7} s rad⁻¹, donc très éloigné de celui de l'eau liquide à 20°C /263/ et aussi, dans une mesure moindre, de celui de la glace à -0,1°C /264/, qui sont respectivement $8,6 \cdot 10^{-12}$ et $7 \cdot 10^{-6}$ s rad⁻¹.

Enfin, on remarquera une certaine concordance avec le temps de relaxation de rotation des molécules d'eau qui correspond à la bande d'absorption B observée dans notre étude diélectrique. On sait que le temps de relaxation τ_D et la fréquence critique ν_c pour une température donnée sont reliés par : $\tau_D \cdot 2\pi\nu_c = 1$ (voir (7) du § III.42). L'extrapolation à la température ambiante donne une valeur comprise entre 10^{-8} et 10^{-9} s rad⁻¹, alors que pour la bande B globale ce temps serait de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} s rad⁻¹.

III.53 MODELE PROPOSE DE DISTRIBUTION DE L'EAU

Nous tentons maintenant de proposer un modèle de distribution de l'eau dans le gel de C-S-H et, partant, dans la pâte durcie. Pour ce faire, nous nous appuyons sur l'ensemble de nos résultats expérimentaux mais aussi sur les données bibliographiques relatives à la structure, tout au moins celles qui sont admises sans controverse.

III.531 Eau dans le gel C-S-H

III.5311 Composition structurale du microfeuil (ou lamelle)

La nature phylliteuse du C-S-H nous paraît maintenant bien établie, surtout d'après nos observations en microscopie électronique et spectrométrie infrarouge. La particule élémentaire est ce que nous avons appelé le microfeuil. On peut l'assimiler à une lamelle.

Kantro et Coll. /142/ ont proposé deux modèles de l'unité structurale, l'un à deux feuillets ; l'autre à trois feuillets (voir fig. N° 63).

Nos résultats de mesure de surface spécifique ($227 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et de composition chimique ($\text{C}_{1,77} \text{ S H}_{1,25}$) sont compatibles avec le second modèle pour lequel les valeurs théoriques correspondantes sont, $252 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $\text{C}_{1,72} \text{ S H}_y$.

Nous validons ainsi le modèle à trois feuillets et c'est celui que nous utiliserons dans ce qui suit.

La pseudo-maille, telle qu'elle a été établie par Megaw et Kelsey /265/, il est vrai pour une structure idéalisée, a une section basale de $20,35 \text{ \AA}^2$ ($a/2 = 5,6 \text{ \AA}$, $b = 7,3 \text{ \AA}$). Le paramètre c n'est pas défini, toutefois Bayliss /266/ a trouvé pour un C-S-H (I), collapsé après séchage D, environ $10 \text{ \AA}$. Dans le gel C-S-H, les feuillets n'ont plus de périodicité régulière. Cette maille contient deux "molécules" $\text{C}_x \text{ S H}_y$ et est probablement formée de deux couches de CaO sur lesquelles sont fixés de part et d'autre des maillons de trois tétraèdres de Si O₄ (Taylor /41/). Parfois, ces maillons sont remplacés par des hydroxyles.

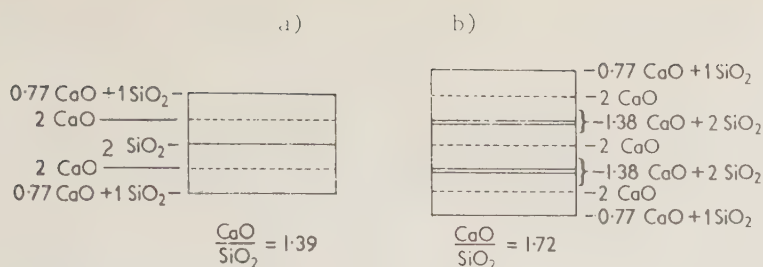
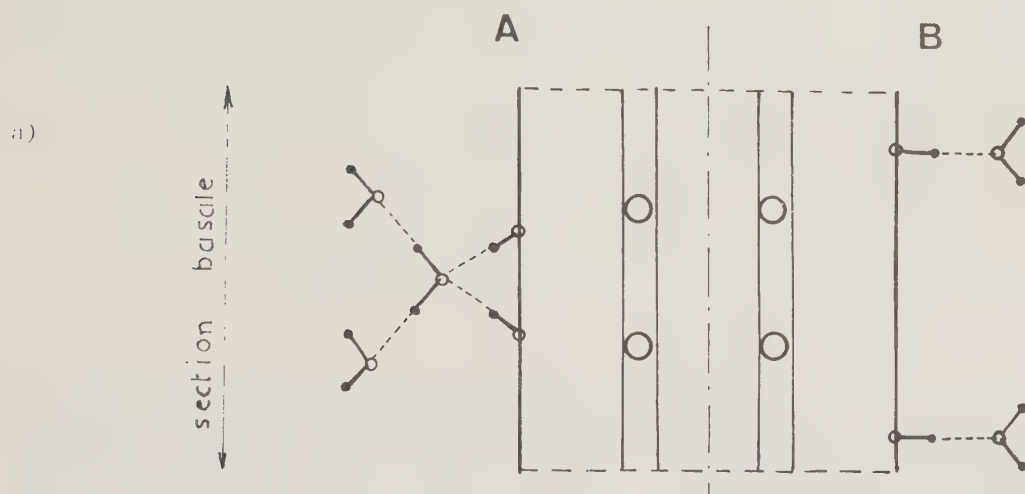


Fig. 63 - Schémas des unités structurales de C-S-H
(a - à deux feuillets ; b - à trois feuillets)
selon Kantro et coll./1421.



III.5312 Eau hydroxylique

Nous avons montré qu'après séchage D, seule, l'eau hydroxylique subsiste (I.R., R.M.N.). La thermogravimétrie à la balance Mac Bain nous permet de préciser qu'il y a deux molécules d'eau hydroxylique par pseudo-maille (cas de l'échantillon dont la maille contient 2 "molécules" $C_{1,75} S H_{1,11}$).

Ces hydroxyles, d'après la spectrométrie infra-rouge sont, en partie internes (vibration de valence vers 3.650 cm^{-1} et en partie externe (silanols libres vibrant vers 3.700 cm^{-1}). Ils peuvent être portés, soit par des atomes Si, soit par des atomes Ca (notamment par les ions Ca^{2+} fixés sur la surface pour compenser l'électro-négativité de la surface). Or, par section basale, ils ne peuvent être plus de deux. Il n'y a qu'un tétraèdre et demi de SiO_4^{4-} par couche dans la maille. De toute manière, ils ne peuvent se lier au maximum qu'à deux molécules d'eau (au premier niveau) puisque l'aire d'encombrement moléculaire de celle-ci est de $11,4\text{ Å}^2 / 142/$.

III.5313 Eau interfeuille

La thermogravimétrie à la balance Mac Bain nous a indiqué que, pour une hygrométrie comprise entre le vide donné par le silica-gel (soit environ 10^{-2} torrs) et 80 %, la pseudo-maille contient une molécule d'eau supplémentaire.

Cette eau ne peut être qu'interfeuille.

La R.M.N. révèle en effet une eau moléculaire de faible degré de liberté donnant un signal vers 1 oe et un temps de corrélation de $5.10^{-7}\text{ s rad}^{-1}$.

La méthode diélectrique montre que jusqu'à $\theta = 1$, il n'y a pas d'absorption dipolaire Debye.

Comme on le verra par le schéma A de la figure N° 64, à $\theta = 1$ correspond effectivement environ 1 molécule par pseudo-maille.

III.532 Eau dans les pores : monocouche adsorbée

Bien que les espaces interfoliaires soient déjà des micropores, nous ne considérons ici que l'eau extérieure aux lamelles.

Lorsque la pression relative est de l'ordre de 0,8 , on a d'après les résultats de la thermogravimétrie isobare (§ III.523), l'état 2 d'hydratation ; la "molécule de C-S-H" ou demi-pseudomaille contient 2,5 molécules d'eau globale. L'unité structurale qui comprend trois de ces pseudomailles renferme donc une quinzaine de molécules d'eau dont six sous forme hydroxylique et quatre dans les espaces interfoliaires. Il reste donc en moyenne cinq molécules fixées sur les deux faces basales de la lamelle. L'eau des faces latérales est négligeable, l'épaisseur étant de la trentaine d'angströms par rapport à des longueur et largeur de l'ordre de plusieurs microns.

La spectro infrarouge et la R.M.N. mettent en évidence la présence d'une eau moléculaire relativement liée ; la première par la manifestation des vibrations d'hydroxyles liés par pont d'hydrogène (entre 3.400 et 3.600 cm^{-1}) ; la seconde par un signal de largeur de raie d'environ 0,6 oe.

La méthode diélectrique donne une bande d'absorption B_{α} lorsque θ est compris entre 1 et 2 à 3. Les molécules d'eau concernées, qu'elles soient fixées sur un hydroxyle isolé attenant au support ou qu'elles soient liées à d'autres molécules d'eau, ne peuvent se réorienter sous l'effet du champ que si leur liaison se fait par un seul pont H.

Nous sommes maintenant en mesure de donner une représentation de l'eau fixée à la surface des lamelles. Compte tenu de ce qu'il ne peut y avoir plus de deux molécules d'eau par section basale, les raisons étant les mêmes que pour l'eau interfeuillet, nous pouvons envisager deux schémas. Ceux-ci diffèrent avec le plus ou moins grand rapprochement des silanols superficiels : A correspond à des silanols adjacents, B à des silanols isolés, voir figure N° 64. Le bilan du contenu en eau joint à la figure permet de se rendre compte que les valeurs du taux de recouvrement θ et de teneur en eau y (rapportée à la demi-pseudomaille) concordent avec les déterminations expérimentales.

Il ressort de cette discussion que pour $p/p_0 = 0,8$, l'eau extérieure aux lamelles est une eau adsorbée en première couche dont les molécules sont disposées suivant les schémas A et B en fonction de la densité hydroxylique superficielle.

L'eau adsorbée au-delà de la première couche n'a pas été spécialement étudiée. Elle est également liée mais d'une façon nettement plus lâche que la précédente, et ce d'autant plus que l'on s'éloigne de la surface du solide. C'est elle qui est à l'origine du premier signal R.M.N. ($\Delta H \approx 0,13$ oe) et de la bande B_{β} d'absorption diélectrique.

Par le recours à un ensemble de moyens d'investigation dont les données ont été utilisées complémentirement, nous pensons être parvenu à localiser les différentes formes d'eau dans la microtexture et à préciser leur mode de liaison avec la matrice solide.

Ce résultat n'a pu être acquis que par une approche plus poussée de la connaissance de la structure du gel C-S-H. Il fallait en effet compléter le modèle de son "unité structurale" en y faisant entrer les hydroxyles du réseau et les molécules d'eau des espaces interfoliaires ; ce qui ne semble pas avoir été fait jusqu'à présent. Quatre hydroxyles se situent au niveau de chacun des trois feuillets. Deux molécules d'eau se placent au niveau des deux espaces interfoliaires. Une partie des hydroxyles est portée par les atomes Ca et Si les plus externes de chaque feuillet. Une autre partie contribue, par liaison hydrogène, à l'association des tétraèdres siliciques.

L'eau interfeuillet et l'eau adsorbée en première couche sur les bases des feuillets externes de la lamelle (ou microfueil) de C-S-H sont liées aux hydroxyles par l'intermédiaire du proton, à raison d'une molécule d'eau par site hydroxylique. Il peut y avoir, lorsque ces sites sont rapprochés, pontage d'une molécule d'eau sur une paire d'OH. La couverture monocouche de chacune des deux bases de la lamelle implique une adsorption à deux niveaux, la liaison entre deux molécules d'eau de chaque niveau s'effectuant également par une seule liaison hydrogène.

Le rôle de la portlandite paraît secondaire en ce qui concerne la répartition de l'eau mais non négligeable. En effet, cette phase par sa faculté d'adapter son habitus aux espaces existants, contribue à accroître la microporosité au détriment de la macroporosité.

Nous soulignons l'apport important dans cette étude, de la thermogravimétrie isobare et surtout de la spectroscopie moléculaire (infrarouge, méthode diélectrique et résonance magnétique nucléaire).

III.6 CONSIDERATIONS SUR LE ROLE DE LA MICROTEXTURE DANS LA COHESION =====

DES PATES DURCIES. =====

Dans les trois sous-chapitres expérimentaux précédents, nous avons accumulé les éléments qui doivent permettre de décrire les rap-

ports entre phase solide et phase aqueuse. Dans ce qui suit nous allons tenter de faire cette description afin de pouvoir préciser l'origine de la cohésion.

III.61 GENERALITES SUR LE COMPORTEMENT PHYSICO-MECANIQUE

Les propriétés mécaniques des pâtes durcies, des mortiers et des bétons de ciment sont généralement définies par les résistances à la compression R_c et à la traction R_t . Nous avons donné quelques valeurs de R_c pour des pâtes et des mortiers dans le tableau N° XXII. Les valeurs de R_c peuvent parfois être très élevées et même largement dépasser 1000 bars. Celles de R_t sont nettement inférieures, environ dix fois moindres.

L'essentiel de ces résistances est apporté par les silicates calciques, comme on peut le voir d'après le tableau N° XXV, composé à partir des données recueillies dans la littérature. L'aluminate tri-calcique confère une certaine résistance aux éprouvettes conservées à sec, mais aucune aux éprouvettes immergées /6/.

Le comportement mécanique dépend dans une certaine mesure de la teneur en eau d'imbibition des éprouvettes. Il est nettement meilleur pour celles qui sont sèches en comparaison de celles qui sont humides /269/. En revanche, un séchage trop poussé est nuisible. Il en est de même pour le module d'élasticité /270/. Rappelons que les mesures de résistance sont toujours effectuées après immersion.

La cohésion n'intervient pas que dans les propriétés mécaniques. Elle assure par exemple une relative stabilité volumique en présence d'eau. Les retraits et gonflements, qui se produisent une fois le durcissement achevé, varient avec les teneurs en eau d'imbibition mais en restant toutefois très faibles.

Jusqu'à présent, peu d'explication ont été fournies sur l'origine de l'effet liant des ciments. On s'accorde à dire que les sollicitations mettent en jeu essentiellement, des forces (valentiellles) ou chimiques dans le cas de la compression et des forces de Van Der Waals dans le cas de la traction /271/. Mais s'il en est ainsi, on voit mal pourquoi le rapport R_c/R_t est en général de l'ordre de 10 alors que le rapport des forces de liaison précédemment citées est de l'ordre de la centaine.

	Temps de conservation des éprouvettes en jours							Réf. biblio.
C ₃ S	1	3	7	28	90	180	365	
			322	466		512	584	a
	110	186	299	487	573	630		b
			425	450	600	525	700	c
C ₂ S _β			24	42		193	325	a
	8	11	21	200	445	638	-	b
			10	75	380	675	715	c
C ₃ A			118	124		0	0	a
			25	50	55	60	60	c
C ₄ AF			300*	384*		493*	595*	a
			10	25	30	35		c

TABLEAU XXV - RESISTANCE A LA COMPRESSION EN BARS D'EPROUVETTES DE PATES PURES DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DU CLINKER, D'APRES :
A) BUTT ET COLL. /267/ ; B) BUTT ET COLL. /138/ ;
C) LERCH ET BOGUE /268/.

Nota : Les valeurs cochées* paraissent aberrantes /6/.

Le comportement physique (variation de volume, déformations par fluage , etc,) en présence d'eau est généralement expliqué par les mouvements d'eau au niveau des zones d'adsorption /272/.

II.62 DISCUSSION SUR LA NATURE ET L'ORIGINE DES FORCES DE COHESION

Nous avons évoqué au § II.1, les deux facteurs de la cohésion dans une pâte durcie, c'est-à-dire dans un solide hétérogène. Ce sont la cohésion intrinsèque et l'adhérence.

La cohésion intrinsèque est une propriété spécifique de la structure. Elle fait appel principalement aux liaisons dites chimiques (ioniques et covalentes). Elle n'exclut pas des liaisons dites secondaires du type pont d'hydrogène ou du type Van Der Waals.

L'adhérence concerne le pouvoir d'une surface à se lier à une autre, les liaisons étant, cette fois uniquement du type secondaire. Elle est dite "mutuelle" quand chacune des deux surfaces qui se lient appartient à des particules de même composition.

Il est quasiment impossible d'effectuer une mesure directe de chacune des deux propriétés, surtout quand on les considère au niveau submicroscopique de la matière. Cependant, il est possible d'examiner leur contribution qualitative à l'édification de la microtexture.

III.621 Principaux types de cohésion*

III.621.1 Par enchevêtrement des cristaux

Dans l'enchevêtrement (ou engrènement) des cristaux, la cohésion résulte d'un auto-clavetage et d'un très fort frottement interne. Ce type est fréquent lorsqu'on a affaire à des cristaux aciculaires dont l'enchevêtrement donne lieu à formation d'un feutrage. C'est le cas dans la prise du plâtre. La résistance à la traction ainsi obtenue est généralement assez faible.

III.621.2 Par ponts de matière

Les ponts sont de deux types suivant l'état physique de la matière qui les constitue.

a) ponts "solides"

Il s'agit de soudures entre les particules faites soit de la même matière, soit d'une matière différente.

Le Roux /273/ les a appelés "liaisons texturales" dans le cas des marnes, calcaires, grès etc..., au sein desquels elles se forment par cristallisation de substances dissoutes en des sites privilégiés (par exemple points d'impacts concaves sous l'effet d'une compression).

(*) Lorsque "cohésion" est utilisé sans le qualificatif "intrinsèque" il s'agit de l'ensemble des deux facteurs : cohésion intrinsèque et adhérence.

Ces ponts ont une résistance fonction de la cohésion intrinsèque spécifique à la nature de leur matière ; les liaisons sont nécessairement du type chimique. Ils contribuent d'autant plus à la solidité de l'édifice minéral qu'ils sont plus nombreux. Cependant, s'ils sont efficaces à sec, ils le sont beaucoup moins en présence d'eau puisqu'ils se sont formés à partir de substances dissoutes.

b) ponts "liquides"

Il s'agit de ménisques ou de films, leur forme variant selon le profil de la cavité ou pore dans lequel ils sont situés. Leur rôle tenseur, qui est conféré par l'énergie libre interfaciale, est bien connu en rhéologie des solides divisés (en particulier pour les problèmes de portance et de consistance des sols argileux ou sableux).

Les matériaux dont les ponts sont constitués d'eau ne peuvent évidemment avoir de tenue à l'eau.

III.621.3 Par forces superficielles (ou interfaciales)

La contribution des forces superficielles à la cohésion est, bien entendu, d'autant plus importante que l'étendue de la surface est plus grande. C'est pourquoi elles sont prépondérantes dans les gels. La part qui leur revient dans la cohésion globale est principalement due au facteur adhérence.

Ces forces comprennent essentiellement celles du type Van Der Waals et celles du type liaison hydrogène.

Il peut exister d'autres types de force ; par exemple une attraction électrostatique exercée par des ions interstitiels sur les deux feuillets entre lesquels ils sont insérés (cas des ions potassium sur les feuillets de mica).

Les forces de Van Der Waals sont des forces attractives d'origine électrodipolaire, s'exerçant principalement entre molécules. Elles sont à l'origine du mécanisme de liaison dans les cristaux moléculaires et dans les poudres compressées à sec. Elles se manifestent d'autant mieux que les surfaces concernées sont plus propres et plus fraîches. L'adhérence solide-solide ne peut être pleinement satisfaisante qu'en l'absence de toute contamination, notamment par l'eau d'humidité ou par les gaz de l'air.

Elles ont l'avantage sur les liaisons chimiques homo ou hétéropolaires d'avoir une portée plus grande, bien que l'intensité de leur force soit très inférieure. Wittman /274/ a montré en appliquant la formule de Splittberger, qu'à une distance de 100 Å, l'attraction était de 10^5 dynes/cm² et qu'elle était encore de 10 dynes/cm² à 1000 Å.

Les liaisons par pont d'hydrogène, nettement plus fortes que les précédentes, ont par contre un champ d'influence beaucoup plus limité. Elles s'exercent entre un atome d'hydrogène et deux atomes fortement électronégatifs et polarisables comme le sont ceux d'oxygène et de fluor. L'énergie de ces liaisons, ainsi que nous l'avons vu dans l'étude diélectrique est évaluée à 0,22 - 0,26 ev.

III.622 Dépendance avec le degré de cristallinité

De nombreux travaux d'interprétation des résistances mécaniques sont basés sur le type de cohésion par enchevêtrement de cristaux, surtout lorsque ceux-ci sont aciculéiformes /275 à 280/. Richartz /276/ ajoute que les résistances sont d'autant supérieures que les fibres sont plus longues. Des relations ont été proposées pour le calcul de la résistance à la compression ou à la traction en fonction des données relatives au cristal élémentaire du produit hydraté /279 - 280/.

Pourqu'il en soit ainsi, avec les pâtes de silicate, il faudrait que les particules soient effectivement cristallisées. Or ce n'est pas le cas, puisque d'après notre étude au microscope électronique (§ III.34) il n'y a pas d'habitus aciculaire, excepté les pseudo-tubes constitués par les lamelles plus ou moins bien enroulées, à la périphérie des amas de C-S-H. Ces pseudo-tubes, ne contribuent d'ailleurs pas à la résistance puisque quand celle-ci croît on ne constate pas leur prolifération. On ne peut, non plus, attribuer de résistance aux lamelles elles-mêmes puisque, quand elles sont développées, elles sont loin de posséder la rigidité des plaquettes.

En outre, on ne peut négliger le rôle de l'eau qui imprègne toute éprouvette à base de liant hydraulique. Les cristaux pour s'enchevêtrer doivent nécessairement être formés par une précipitation brusquée et chaotique. Ce qui implique le passage par un stade de mise en solution préalable. On peut donc craindre, lors des mouvements d'eau, une redissolution des petits grains entraînant le nourrissement des plus gros. Rehbindler /281/ ainsi que Sangha et Coll. /282/ ont signalé que les résistances mécaniques d'éprouvettes ayant durci à l'abri de la dessiccation passent après une longue conservation par un maximum ; ceci en raison précisément du processus de la dissolution des petits cristaux (et des ponts solides) suivi de celui de la recristallisation en grains plus gros.

Enfin Raskovitch /283/ a comparé les résistances à la compression d'hydrosilicates calciques préparés par synthèse hydrothermale. Celles-ci sont : 380 bars pour le C-S-H (I), 175 pour la tobermorite, 125 pour la xonotlite, 20 pour le C₂S H (A) et 10 pour le C₂S H (C). Tous ces C-S-H sont parfaitement cristallisés, sauf le premier qui est de la famille des semi-cristallisés (voir § I.121.2). On voit que l'élévation du degré de cristallinité est nettement défavorable aux performances mécaniques et que le C-S-H (I), très proche du gel C-S-H, a de loin le meilleur comportement.

Cette phase est indiscutablement un gel cristalloïdal mais dont la cristallinité est très mal définie. Rappelons que sa distribution dans la masse de la pâte est déterminée par la transformation pseudomorphique du C_3S .

Etant donné l'importance attribuée à cette phase commune à tous les liants hydrauliques silicatés, nous allons examiner sa contribution aux résistances physico-mécanique sous l'angle de la cohésion intrinsèque.

Nous avons posé au début de ce chapitre la question à savoir si la pâte durcie doit être considérée comme un solide poreux ou un solide divisé. Une réponse à la première alternative peut être envisagée par la réticulation tridimensionnelle basée sur la polymérisation de silicates monomères. Des mesures directes du degré d'association principalement effectuées par méthodes chimiques n'ont donné que des valeurs très faibles, quelques unités au plus /284 à 286/. Elles sont d'ailleurs controversées /287/. En outre, elles intéressent d'autant moins nos systèmes que le degré de polymérisation décroît quand C/S croît /285/. Une autre forme d'association a été envisagée, notamment par Bernal /251/, c'est celle de la liaison d'éléments tétraédriques siliciques par pont d'hydrogène. Grudemo l'a adoptée pour son modèle de tube creux à structure tétragonale, comportant des chaînes tétraédriques à liaison H réunies entre elles par des atomes Ca /287/. Bien qu'étant en désaccord avec cet auteur au sujet de l'habitus tubulaire, nous estimons qu'il existe, en effet, des liaisons H entre les tétraèdres intrafeuillet et vraisemblablement aussi entre les tétraèdres de lamelles voisines, tout au moins en leur point de contact. Cette idée s'appuie sur l'analyse du massif hydroxylique observé en spectrométrie infrarouge (§ III.511.3).

Les récentes études effectuées au microscope électronique à balayage, par examen des plans de rupture de pâtes durcies de C_3S /179 à 182 et 288/ ont montré que jusqu'à un degré d'hydratation d_H de 0,5 environ, la trace de la fracture dans la plage examinée passe à travers les zones de C-S-H. La trace suit un cheminement tortueux qui évite les zones riches en portlandite. Quand d_H devient nettement supérieur à 0,5 la ligne de fracture se fait rectiligne passant indifféremment à travers les zones C-S-H et CH. /180/. Ce changement d'aspect de la trace s'explique par le fait que la prolifération et la croissance des particules de CH accentuent de telle sorte la tortuosité que celle-ci finit par disparaître au profit de la ligne droite. Il apparaît donc que les zones de gel C-S-H sont nettement plus fragiles que celles de la portlandite.

Le gel C-S-H a une très grande surface spécifique, près de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (§ III.511.1). Elle est de l'ordre de $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ quand on y inclut la surface interne interfeuillet. Ce fait est un facteur favorisant la manifestation des forces superficielles, mais s'il est nécessaire il n'est pas suffisant. Il existe des gels de silice ayant des surfaces spécifiques supérieures à $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et des aérogels de zircone-magnésie ayant plus de $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ /289/ sans qu'ils possèdent pour autant de propriétés liantes.

Outre le facteur étendue de la surface il faut tenir compte également de celui de la nature et de l'intensité de ces forces. D'après Wittman /274/, les forces de Van Der Waals participeraient pour 40 % aux résistances à la traction des pâtes de ciment, mais ce pourcentage varie fortement en fonction de la teneur en eau. Comme nous le verrons au § III.632, nous estimons que les forces des liaisons hydrogène concourent pour une très grande part à la cohésion.

III.624 Contribution de la portlandite

Il est maintenant admis que la phase chaux cristallise en majeure partie en dehors des grains pseudomorphes du C_3S dont elle est issue /161, 180 à 182, 290, 291/. Au fur et à mesure que les processus d'hydratation progressent, elle commence par cristalliser en grosses plaquettes, parfois empilées en grande épaisseur de manière à remplir les cavités et gros pores. Puis, elle poursuit le remplissage des pores de plus en plus fins. A un certain moment elle englobe complètement les amas de C-S-H. Elle forme alors une phase pratiquement sans solution de continuité mais en ménageant toutefois des micropores au contact du C-S-H. A remarquer, qu'en cristallisant dans les espaces de plus en plus étroits l'habitus devient de moins en moins automorphe, ceci afin de s'adapter à la configuration de ce qui reste disponible. Les espaces interlamellaires dans les paquets de C-S-H ne sont cependant pas envahis car, sans doute en raison d'une pression osmotique, la chaux diffuse à travers la masse du C-S-H pour précipiter en dehors de celle-ci. La constatation du remplissage par la portlandite est particulièrement nette d'après les analyses à la microsonde électronique (voir § III.512).

Les partisans de la chaux, qui considèrent celle-ci comme support essentiel des résistances de pâtes durcies de silicates, sont assez nombreux. L'équipe Berger, Young, Lawrence, dont nous avons mentionné les travaux relatifs aux observations des lignes de fracture par microscopie à balayage, paraît en être le chef de file /180, 182, 184 et 185/. Nous même, attachons une grande importance à son rôle, rôle qui nous est apparu en microdiffraction électronique, par son omni-présence dans toutes les plages observées /176/, et dans l'étude de la carbonatation (voir § III.513). L'effet du CO_2 est nocif pour le C-S-H mais il est évident qu'il attaque préférentiellement la portlandite lorsque celle-ci est accessible (cas des mortiers poreux).

Il n'est pas non plus impossible que la chaux contribue à la cohésion en formant des ponts solides, par exemple en pontant les éléments tétraédriques Si O_4 des couches externes des lamelles.

III.625 Contribution de l'eau adsorbée

Lafuma /29b/, Rehbindner /281/ et de nombreux autres auteurs /292 à 294/ ont accordé à l'eau adsorbée un très grand rôle dans la cohésion (globale) des pâtes de ciment durcies. Ce rôle concerne aussi bien la contribution aux résistances mécaniques que l'incidence sur les variations de volume.

Nous avons déjà souligné le fait que l'eau (moléculaire) n'est jamais totalement absente dans les pâtes durcies. Il faut un traitement de plusieurs heures à 120°C pour l'éliminer complètement. Nous avons également souligné qu'il faut distinguer les propriétés de l'eau adsorbée suivant la distance de la couche monomoléculaire considérée par rapport à l'interface avec le solide.

Aussi n'est-il pas étonnant que des auteurs constatent le gel de l'eau du ciment dès -30°C et que d'autres ne le constatent pas encore à -110°C /256, 294, 295/. On sait maintenant que l'eau immédiatement au contact d'une paroi est une eau anormale /229 - 296/. Nous-même avons montré que, pour un taux de recouvrement θ inférieur à 1 dans le cas des gels de silice et θ inférieur à 2 dans le cas du gel C-S-H, les propriétés diélectriques de l'eau étaient différentes de celles de l'eau des couches correspondant à des θ supérieurs (voir § III.454 et III.53). Il est facile de comprendre que tant que les molécules d'eau de la monocouche adsorbée ne sont pas liées entre elles, il ne peut y avoir de processus coopératifs de rigidification par gel à basse température.

Contrairement à l'opinion répandue, l'eau en monocouche est plus mobile que celle en polycouche.

L'eau des pâtes durcies n'est pas une eau pure mais une solution aqueuse saturée en chaux. Ce rappel a son importance en ce qui concerne les processus de nourrissage de cristaux puisque les possibilités de dissolution sont fortement diminuées.

III.63 SCHEMA TEXTURAL PROPOSE

III.631 Texturation solide

A l'examen sous microscope électronique à balayage, la pâte durcie se présente comme un conglomerat de grains jointifs de C-S-H pseudomorphes des grains anhydres initiaux, dont le ciment est constitué par la portlandite.

Les grains sont des amas de lamelles dont nous avons donné au § III.531.1 la représentation de l'unité structurale. Ces lamelles toutefois ne sont apparentes qu'à la périphérie. Au sein des amas, l'examen par réflexion même avec une résolution de la centaine d'angströms permise par les nouveaux appareils, ne parvient pas à les déceler /185 b/. Elles ne sont pas visibles, d'une part parce qu'elles sont dans un état quasi-amorphe et, d'autre part, parce que leur croissance in situ est pratiquement inhibée par des empêchements d'ordre stérique. Celles de la périphérie, ont par contre eu un début de croissance, vite arrêté par le confinement de l'espace. Leurs dimensions excèdent rarement quelques milliers d'angströms. Leurs formes sont très tourmentées. Leur mutuel arrangement est très désordonné et l'est d'autant plus que le rapport C/S est plus élevé /266-297/.

Cet arrangement désordonné n'est toutefois pas un facteur de fragilité. Au contraire, il est à l'origine d'une certaine texturation. En effet, bien que les lamelles soient séparées les unes des autres par des intercalations d'eau, elles n'en ont pas moins des contacts ponctuels (ponts solides de CaO ou de tétraèdres siliciques à liaison hydrogène). Ces contacts ne peuvent exister qu'entre lamelles d'un même grain ; une trop grande interposition d'eau et de portlandite empêche qu'ils se produisent en grand nombre entre les grains adjacents.

Ce schéma de la texturation solide a également été proposé par Feldman et Sereda /171/ qui l'ont déduit uniquement à partir de considérations de porosité. Nous donnons, figure N° 65, le modèle qu'ils ont imaginé pour une pâte de ciment. Il illustre très bien ce que nous venons de décrire.

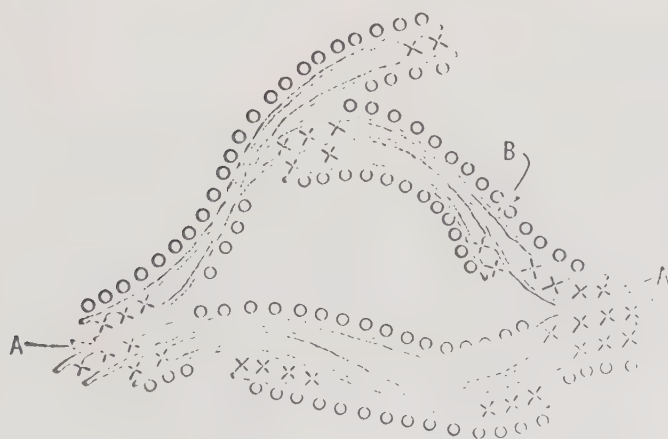


Fig. N° 65 : Modèle de texturation du gel C-S-H

- A - soudures ou liaisons interparticulaires
- B - feuillet de C-S-H
- X - eau interfeuillet
- O - eau adsorbée.

La portlandite est le ciment de ce système parce qu'elle forme une phase continue et que sa cohésion intrinsèque est supérieure à celle du C-S-H. Elle a donc un rôle de consolidation mais aussi celui de provoquer la subdivision des espaces intergranulaires. Par conséquent, elle participe avec le C-S-H à la détermination de la microporosité finale.

III.632 Structuration de l'eau des pores

III.632.1 Micropores interlamellaires

Du fait même de la texturation microporeuse, l'eau d'imbibition de la pâte durcie se trouve être dans un état d'extrême division. Les micropores, qui représentent une part très importante du volume total et par suite de la surface totale des vides de la pâte, ont un rayon hydraulique moyen de l'ordre de $5 \text{ \AA}$, alors que les pores dits "plus gros" ont un rayon moyen de l'ordre de $10 \text{ \AA}$, voir § III.22.

A un rayon hydraulique de $5 \text{ \AA}$ correspond un espacement interlamellaire de $10 \text{ \AA}$. Dans de tels espaces, l'eau soumise aux effets des champs de forces des surfaces qui se font vis-à-vis est en quelque sorte polarisée dans toute son épaisseur et par suite présente une structuration. Le schéma de la figure 66 A donne un exemple de la façon dont les molécules d'eau sont liées et de ce fait agencées dans un micropore d'une dizaine d'angströms. Rappelons que l'épaisseur moyenne d'une monocouche d'eau définie statistiquement lors d'une physisorption est de l'ordre de $2,5 \text{ \AA}$, soit le diamètre de la molécule. Ce schéma nous a été inspiré par celui que Hair et Hertl /233/ ont proposé pour l'eau adsorbée sur un gel de silice et soumise aux effets d'une seule surface du solide ; (un gel de silice a de relativement gros pores), voir figure N° 66 B. Nous justifions la validité de notre schéma par les résultats de l'étude diélectrique du § III.4. Le recouvrement de chaque surface se fait de telle sorte que pour la quantité d'eau correspondant à une monocouche physique, les molécules d'eau sont nécessairement disposées en deux niveaux. Tant que les deux seconds niveaux ne sont pas remplis, les molécules donnent, sous l'effet du champ alternatif, une bande d'absorption Debye dipolaire du B_{α} correspondant à une énergie libre d'activation U de $0,37 \text{ eV}$. Ce qui traduit l'existence de liaison H simple. Lorsque les deux niveaux médians sont remplis, on a une structuration telle, que toutes les molécules d'eau sont doublement liées par pont H, d'où une absorption du type B_{β} ($U = 0,58 \text{ eV}$).

III.632.2 Espaces interfoliaires

L'eau de ces espaces est considérée comme partie intégrante du schéma structural de C-S-H. Par conséquent, elle apporte une contribution à la cohésion intrinsèque de la lamelle, en liant les trois feuillettes qui la composent (voir § III.531). Nous allons préciser la nature de ces liaisons.

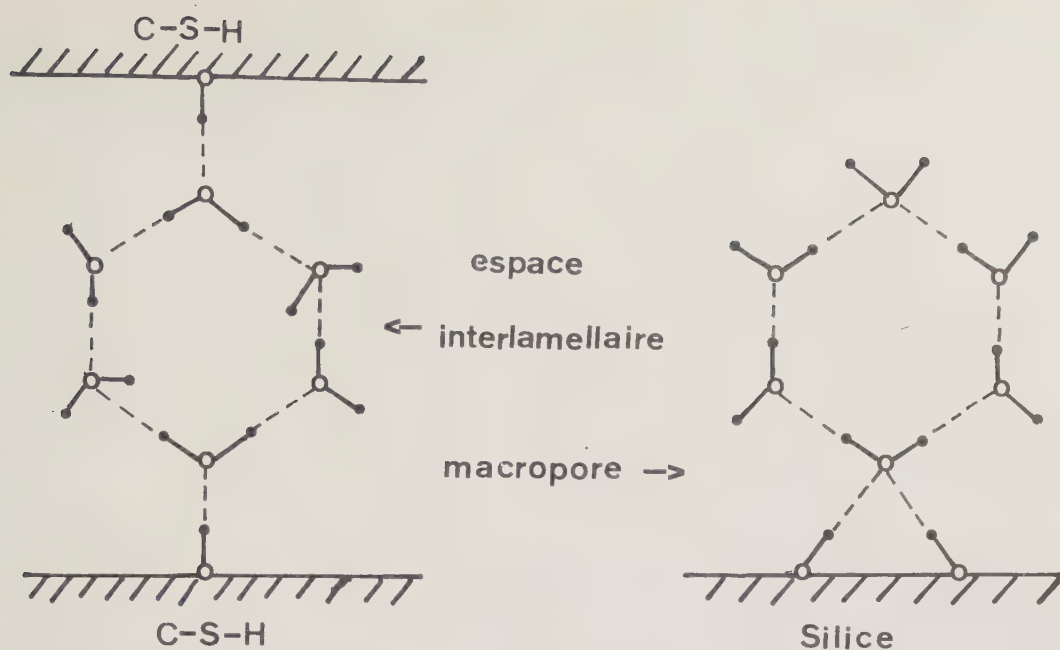


Fig. 66 - Représentation de la disposition des molécules d'eau adsorbées :

A - modèle proposé pour l'eau des espaces interlamellaires dans le gel C-S-H.

B - modèle d'Air et Hertl (233) pour l'eau adsorbée dans les pores du gel de silice.

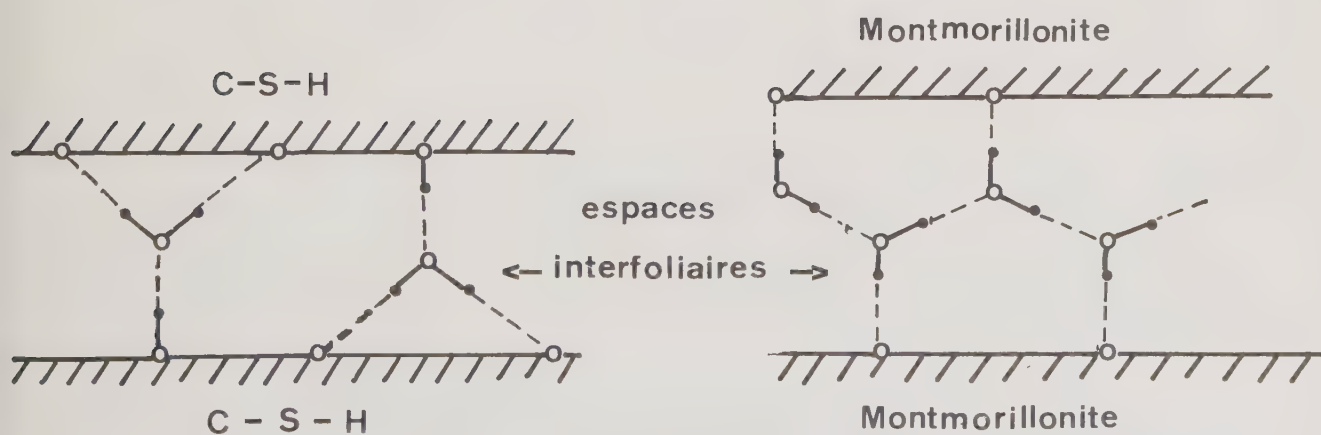


Fig. 67 - Représentation de la disposition des molécules d'eau adsorbées :

A - modèle proposé pour l'eau des espaces interfoliaires dans le gel C-S-H.

B - modèle de Mamy pour l'eau des espaces interfoliaires dans la montmorillonite.

L'étude diélectrique indique que jusqu'à un taux de recouvrement θ (fictif puisqu'il ne s'agit pas ici d'une monocouche physique) égal à un, il n'y a pas d'absorption de relaxation. Nous avons montré que, pour cette valeur de θ , le contenu en eau de C-S-H se trouvait dans les deux espaces interfoliaires. Nous avons, de plus, montré qu'il ne pouvait y avoir plus de deux molécules d'eau par section basale de l'unité structurale (voir fig. N° 64). Or cette eau interfeuillet ne se manifeste dans la mesure diélectrique ni pour $U = 0,37$ eV, ni pour $U = 0,58$ eV. Nous sommes ainsi amené à suggérer que chaque molécule est triplement liée par H, comme illustré figure N° 67 A. Pour comparaison, nous avons représenté figure N° 67 B la monocouche d'eau interfeuillet, d'une montmorillonite, telle que Mamy la conçoit /95/. D'après ce modèle, l'eau étant liée comme dans la glace, il est normal qu'elle puisse relaxer pour une énergie libre d'activation U de 0,58 eV voir § III.454.4.

Il existe d'autres différences entre ces deux modèles.

Le chemin valentiel, qui va d'une surface à l'autre, comprend un hydroxyle et une molécule d'eau dans notre modèle, alors qu'il comprend deux molécules d'eau dans celui de Mamy. Il en résulte un écartement des feuillets un peu plus grand pour la montmorillonite que pour le C-S-H. Ce qui correspond aux différences des valeurs des paramètres c déterminés par diffraction de rayons X (pour l'hydrosilicate il n'a été déterminé qu'avec du C-S-H (I) qui est semi-cristallisé, Bayliss /266/). Le chemin, plus court pour le gel C-S-H, a vraisemblablement pour conséquence un meilleur comportement physico-mécanique. En outre, la liaison H entre OH et H_2O est d'après Fripiat /229/ plus énergétique qu'entre O et H_2O .

L'espace interfoliaire du C-S-H ne peut renfermer plus d'une couche d'eau (les paramètres c ne dépassent jamais 12,5 Å). En revanche dans le cas de la montmorillonite il peut facilement contenir une bi-couche après mise en équilibre avec une pression relative de vapeur d'eau supérieure à environ 0,7. On sait aussi qu'il peut s'écarter d'une manière quasi illimitée dans les argiles gonflantes lorsque celles-ci sont mises en présence d'un excès d'eau.

III.64 CONCLUSIONS RELATIVES A LA COHESION DANS LES PATES DURCIES

Nous avons conçu un schéma textural comportant l'association étroitement intime des trois phases de la pâte durcie : gel C-S-H, portlandite, phase aqueuse.

Ce schéma n'a pas la prétention de représenter la texture en tous points de la pâte. Il ne fait que donner une idée de la manière dont les trois phases contribuent à la résistance mécanique et à la tenue à l'eau de la pâte.

La caractéristique essentielle du schéma est de montrer que la microtexture de la pâte durcie est le résultat de la conjonction d'une texturation de la matrice solide et d'une structuration de la phase aqueuse de manière à remplir le plus pleinement possible le volume imparti au système initial $C_3S + \text{eau}$.

Nous rejoignons là une idée chère à l'académicien russe Reh binder, pionnier de la mécanique physico-chimique des systèmes dispersés, pour qui un critère de qualité des mortiers et bétons de ciment est la meilleure compacité possible. Comme lui, l'Ingénieur Général des Ponts et Chaussées Duriez l'a émise, mais à partir de considérations technologiques.

Le remplissage des vides par une matière structurée, qu'elle soit solide ou liquide, est certes, une condition nécessaire mais non suffisante. Il faut que les particules qui se juxtaposent soient solidaires entre elles, donc qu'elles aient au moins une adhérence mutuelle. Il faut en outre que chaque particule possède une certaine cohésion intrinsèque. Nous ne connaissons aucune estimation chiffrée de la contribution de ces propriétés à la cohésion globale. Mais nous savons maintenant, grâce à la spectrométrie infrarouge qu'il existe des liaisons H entre les tétraèdres siliciques, soit dans les feuillets, soit dans les soudures interlamellaires. Nous savons également, grâce à la méthode diélectrique, qu'il existe une structuration de l'eau dans les espaces interlamellaires et dans les espaces interfoliaires, structuration engendrée par des liaisons H localisées. Les forces de Van Der Waals sont souvent invoquées pour expliquer la cohésion des systèmes dispersés, mais dans le cas de nos pâtes durcies elles n'ont très certainement qu'une influence secondaire par rapport à celle des liaisons H, celles-ci étant au moins dix fois supérieures.

La tenue à l'eau s'explique, d'une part par la finesse des pores et par la nécessité d'une certaine énergie afin de délocaliser l'eau qui s'y trouve et, d'autre part, par les barrières mécaniques que constituent les ponts solides au niveau des contacts entre lamelles.

Notre thèse d'un comportement mécanique fonction du degré de compacité, se trouve relativement bien étayée par la récente étude de Berger et Coll. déjà citée. Ils ont, en effet, montré la validité d'une formule, établie il y a plus d'une décennie par Powers [162], donnant une relation entre la résistance à la traction R_t et le pourcentage des "vides" X occupés par le gel C-S-H : $R_t = A X^n$, A étant la valeur de R_t pour une porosité nulle et n un exposant variant entre 2 et 3 suivant la nature du produit. Ils ont trouvé dans le cas d'une pâte de C_3S , $A = 155$ bars et $n = 3$.

Elle est également étayée par les diverses études de Feldmann et Coll. /171/ qui ont établi des relations entre le module d'élasticité (ou la microdureté) et la porosité. Ils ont montré que les résultats obtenus étaient pratiquement identiques pour des éprouvettes de pâtes de ciment soumises à un durcissement normal et pour des éprouvettes de pâtes reconstituées par compression du ciment recueilli après hydratation le même temps dans un excès d'eau ($E/L = 5$).

III.7 RESUME ET CONCLUSION

=====

Nous avons tout au long de ce chapitre cherché à décrire la microtexture et à montrer, par une démarche de nature exclusivement qualitative, comment elle intervient dans la cohésion des pâtes durcies.

Grâce à la microscopie électronique, aux méthodes de spectrométrie moléculaire (absorption IR, absorption diélectrique et R.M.N.), à la thermogravimétrie isobare, et à l'ensemble des déterminations relatives à la composition et à la structure, nous pouvons proposer un schéma structural de la phase C-S-H et un schéma textural de la pâte qui rendent compte de la nature des liaisons.

Les composants de la microtexture sont essentiellement la matrice solide (phase C-S-H et portlandite) et la phase aqueuse, l'air étant pratiquement remplacé par l'eau.

La microscopie électronique, particulièrement celle à balayage, est la méthode de choix pour visualiser l'agencement des particules. Bien que pour certains, le doute subsiste encore sur l'habitus réel de la particule élémentaire de C-S-H, nous affirmons que l'habitus est du type lamellaire. La phase chaux se caractérise, plus encore que le C-S-H, par la gamme très variée des habitus divers qu'elle prend. Son mode de formation, par voie de dissolution-précipitation de la chaux d'hydrolyse, fait qu'elle vient cristalliser dans les espaces disponibles. Ceux-ci devenant de plus en plus rares et plus étroits, le xénomorphisme de ses cristaux s'accroît. Elle peut même subsister à l'état amorphe. Nous avons d'ailleurs mis en évidence cet état dans les préparations riches en chaux et montré sa métastabilité en fixant photographiquement la transformation en cristaux qui s'effectue par coalescence des globules.

A l'aide des méthodes spectroscopiques, nous nous sommes attaché à établir la distribution de l'eau sous toutes ses formes y compris celle hydroxylique incluse dans la structure et celle des espaces interfoliaires. A cet égard, la méthode diélectrique, en dépit de son manque de finesse du point de vue résolution spectrale, s'est montrée particulièrement fructueuse. Elle nous a permis de caractériser, par une étude du gel de silice, l'eau de la première couche adsorbée et de préciser la nature de la liaison que celle-ci échange avec l'adsorbant. La transposition au gel C-S-H a abouti à fixer la localisation et le mode de liaison de l'eau dans le modèle d'unité structurale et dans celui de la microtexture.

La cohésion du système hydraté résulte de l'existence simultanée d'une texturation de la matrice solide et de la structuration de la phase aqueuse. La première se crée par le remplissage des vides des grains hydratés pseudomorphes du C_3S , remplissage s'effectuant par cristallisation de la chaux. La seconde se crée par l'extrême division de l'eau imposée par les micropores.

Une bonne interprétation des propriétés mécaniques suppose la compréhension de la nature des forces interrégissant dans le système. Nous pensons que le fait d'avoir explicité que ces forces proviennent pour une très grande part, tant dans la structure que dans la texture, des liaisons hydrogènes apportera des éléments nouveaux facilitant l'interprétation.

Nous ne devons pas omettre l'intérêt des diverses manipulations concernant la carbonatation des pâtes. Elles ont montré que le C-S-H pouvait, sous l'effet de CO_2 se décomposer entièrement. Mais elles ont également souligné le rôle de la chaux. Si l'effet reste superficiel, il en résulte une amélioration des performances mécaniques par suite d'une auto-protection due à une croûte de carbonate de calcium. Si l'effet a lieu en profondeur, alors la chaux atteinte en premier chef, ne peut plus consolider le système. Il s'en suit une baisse des performances.

Enfin, nous avons posé au début de ce chapitre la question de savoir si la pâte durcie devait être considérée comme un corps solide divisé ou un corps solide poreux. La réponse dépend de l'échelle à laquelle on se place pour situer la démarcation entre les deux états. Il est hors de doute, qu'à l'échelle macroscopique, le système est initialement un solide granulairement divisé qui sous l'effet des processus d'hydratation devient un corps solide poreux et cohérent. Mais, à l'échelle submicroscopique, il apparaît, du fait de la petitesse des particules élémentaires (microfeuils de C-S-H et microcristallites ou globules de portlandite), que la matière est dans un état de division proche du domaine corpusculaire. Il y a donc, dans le système hydraté, participation de ses trois composants, hydrosilicate calcique, hydroxyde de calcium et eau, pour édifier un nouveau corps solide dont toutes les particules sont soumises aux forces d'interaction mutuelle.

CONCLUSION GENERALE

=====

Arrivé au terme de notre travail, nous devons faire le bilan de l'acquis en connaissances dans le domaine de la chimie du ciment.

Des trois grands problèmes fondamentaux posés dans notre introduction, nous avons essayé d'en résoudre deux, celui du mécanisme de l'hydratation et celui du mécanisme de la cohésion.

Nous n'avons certes pas apporté "la solution" à chacun d'eux, mais au moins une contribution. Nous avons essayé de faire cet apport en suivant une voie originale, pas encore trop empruntée par la foule des chercheurs qui, depuis bientôt un siècle, cherchent à percer les mystères de l'hydraulicité.

Pour le mécanisme de l'hydratation, la cinétique hétérogène appliquée à un système relativement simplifié, celui d'une suspension de C_3S dans l'eau, nous a permis de remonter jusqu'au stade de l'acte chimique élémentaire ; celui qui se produit à l'interface eau-silicate. On trouvera à la fin de chapitre II, un résumé et les principales conclusions. Nous soulignons seulement ici le fait que la connaissance du mode de germination de la nouvelle phase permet de déterminer tout le mécanisme de l'hydratation depuis le début jusqu'à la fin de l'évolution de celle-ci. C'est ainsi que nous avons été amené à réfuter la thèse de l'effet de barrière avancée pour expliquer la période d'inertie chimique ou période dite dormante qui précède la prise du ciment.

Pour le mécanisme de la cohésion, nous avons fait une approche qualitative par l'étude de la microtexture à l'aide d'un ensemble de moyens instrumentaux et méthodologiques. Dans cet ensemble, les méthodes spectroscopiques occupent une place de choix, plus particulièrement la méthode diélectrique d'absorption hertzienne. On trouvera à la fin du chapitre III le résumé et les principales conclusions de cette étude. On y verra comment nous sommes parvenu à montrer l'importance du facteur distribution du volume des pores et à montrer comment l'eau dite "adsorbée" participe à la cohésion.

Les deux chapitres ou mieux, les deux problèmes, paraissent avoir été traités indépendamment l'un de l'autre. Ce qui est exact dans la mesure où les objectifs et les moyens d'études sont nettement distincts. Mais il s'agit du traitement du même système, sauf qu'il est considéré à deux stades extrêmes de son évolution, à son tout-début et

à son achèvement. Comme le mécanisme d'hydratation tout au long de l'évolution reste le même, l'état final est la conséquence de l'acte chimique élémentaire révélé dans le stade initial. C'est précisément parce que le mécanisme est basé sur la germination de l'hydrate C-S-H dont la capacité de croissance est très faible que le système parvenu au stade de la pâte durcie prend le caractère d'un solide du type "micro-divisé". C'est la raison pour laquelle il peut passer d'un état pulvérulent et "ouvert" à un état compact, presque plein et surtout cohérent.

Une remarque s'impose. Nous avons surtout traité du système simple à base de C_3S et en avons extrapolé en quelque sorte les résultats au système ciment. L'extrapolation est fondée, car tout au long du travail, nous avons comparé les deux systèmes. La nature des phénomènes et la nature de la microtexture donc de la cohésion sont, pour l'essentiel, celles dues directement ou indirectement à leur constituant fondamental : le gel C-S-H. Seules, leurs manifestations extérieures peuvent être modifiées.

Il peut paraître hasardeux d'extrapoler nos résultats à tous les liants hydrauliques. Pourtant, cela paraît possible en rapprochant la microtexture des ciments silicates et des ciments alumineux. Les aluminates calciques cristallisent parfaitement à partir d'une solution. Lorsqu'ils sont au sein d'une pâte, ils forment des amas non résolubles en microscopie électronique /299/, tout comme le gel C-S-H.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 BOGUE, R.H. ; The chemistry of Portland cement ; Ed. Reinhold Publishing Corporation, New-York ; 1955.
- 2 DURIEZ, M. ; ARRAMBIDE, J. ; Nouveau traité de matériaux de construction, Tomes I, II, III ; Ed. Dunod, Paris ; 1961 - 1962.
- 3 LAFUMA, H. ; Liants hydrauliques ; Ed. Dunod, Paris ; 1965.
- 4 TAYLOR, H.F.W. ; The chemistry of cements, Tomes I, II ; Ed. Academic Press, Londres et New-York ; 1964.
- 5 EITEL, W. ; Silicate Science, Tomes I et V ; Ed. Academic Press, Londres et New York ; 1964-1966.
- 6 LEA F. ; The chemistry of cements and concrete ; Ed. E. Arnold Publishers Ltd ; Glasgow ; 1970.
- 7 IVème Symposium International de la chimie du ciment. Washington ; 1960 ; Ed. Natl. Bur. Stds. Monograph n° 43. Washington, 1960.
- 8 Vème Symposium International de la chimie du ciment, Tokyo ; 1968 ; Ed. Organizing committee et the cement association of Japan ; 1969.
- 9 RANKIN, C.A. ; WRIGHT, F.E. ; Am. J. Sc. 4th Serie, 1915, 39, 1.
- 10 PHILIPS, A. ; MUAN, G. ; J. Am. Ceram. Soc., 1959, 42, 413.
- 11 GUTT, W. ; Theses, Londres, 1966.
- 12 NIESEL, K. ; THORMANN, P. ; T. mind. Ztg. (Stock), 1967, 91 (9), 362-9.
- 13 YANNAQUIS, N. ; GUINIER, A. ; Bull. Soc. Fr. Miner. crist., 1959, 82, 126-36.
- 14 GUINIER, A. ; REGOURD, M. ; Rev. Mater. Constr., 1969,
a) 643, 129-42
b) 644, 184-90
c) 645-646, 216-30.
- 15 REGOURD, M. ; Bull. Liaison Labo P. et Ch., 1970, n° spécial 0, 53-73.
- 16 CHROMY, S. ; Silikaty, 1970, 14, 241-8.
- 17 WOERMANN, E., EYSEL, W. ; HANN T., Zem. Kalk. Gips, 1963, 16 (9), 370-5, 1967, 20 (9), 385-91 ; 1968, 21 (6), 241-51 ; 1969, 22 (5), 235-41 ; 1969, 22 (9), 414-22.
- 18 UCHIKAWA, H. ; TSUKIYAMA, K. ; YAMAMOTO, M. ; Semento Gijutsu Nempo, 1969, 23, 19-22.

- 19 REGOURD, M. ; a) Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 1964, 87, 241-72.
b) Rev. Mater. Constr., 1967, 620, 167-76
- 20 BIGARE, M. ; GUINIER, A. ; MAZIERES, C. ; REGOURD, M. ; YANNAQUIS, N. ; EYSEL, W. ; HAHN, T. ; WOERMANN, E., J. Am. Ceram. Soc., 1967, 50 (11), 609-19.
- 21 BIGARE, M. ; Rev. Mater. Constr. 1965, 598-9, 325-44 ; 600, 394-404.
- 22 YANNAQUIS, N. ; REGOURD, M. ; MAZIERES, C. ; GUINIER, A. ; Bull. Soc. Fr. Miner. crist., 1962, 85, 271-81.
- 23 MIDGLEY, H.G. ; Mag. Concr. Res. ; 1968, 20 (62), 41-4.
- 24 TERRIER, P. ; HORNAIN, H. ; SOCROUN, G. ; Rev. Mater. Constr., 1969, 640, 1-4.
- 25 BOIKOVA, A.I. ; TOROPOV, N.A. ; Eksperiment. Tekhn. Mineralog. i. Petrogr. po Materialam. Soveshch. 7th Lwov , 1964, Pub. 1966, 23-30.
- 26 HJORTH, L. ; LAUREN, K.G. ; J. Concr. Cem. Res., 1971, 1, 27-40.
27. FOREST, J. Silic. Ind., 1967, 32 (11), 378-84 ; 32 (12), 427-41.
- 28 JEFFERY, J.W. ; id. à /4/, 131-51.
- 29 LAFUMA, H. ; a) Rev. Mater. Constr., 1965, 603, 545-550
b) id. 659-660, p. 267-271.
- 30 BUTT, Y.M. ; TIMASHEV V.V. ; KAUSHAWSKII, V.E. ; Izv. Vyss. Ucheb. Zavedenii, Khim i Khim Teknol. 1965, 8 (3), 453-8.
- 31 JEFFERY, J.W. ; Acta Cryst., 1952, 5, 26-35.
- 32 SIERRA, R. ; BERNARD, A. ; LOUVRIER, J. ; Chim. anal. 1967, 49 (7), 361-371.
- 33 POLIVKA, M. ; KLEIN, A. ; BEST, C. ; Mater. Res. Stand. U.S.A., 1961, 7, 524-8.
- 34 MIRCEA, S. ; Silikaty, 1965, 9 (1), 34-42.
- 35 SYCHEV, M.M. ; KORNEEV, V.E. ; SYCHEV, V.M. ; Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. ikkim Teknol., 1968, 11 (4), 455-8.
- 36 LONGUET, P.I. Rev. Mat. Constr., 1960, 537, 538-539, 540.
- 37 MIDGLEY, H.G. ; FLETCHER, K.E., Trans. Brit. Ceram. Soc., 1963, 62, 917.
- 38 BARON, J. ; Thèse, Paris, 1971.
- 39 DELOYE, F.X. ; Bull. Liaison Labo. Routiers, 1970, n° spécial 0, 74-82.
- 40 BELOV, N.V. ; Crystal. chemistry of large cation silicates. Ed. Consultants bureau, New-York, 1963.

- 41 TAYLOR, H.F.W. a) id. à /4/, T.I., 167-232
 b) id. à /8/, T. II.
- 42 KRZHEMINSKII, S.A. ; KROICHUK, L.A. ; SUDINA, N.K. ; Sb. Tr. Cos.
Vses. Nauk. Issled. Inst. Stroit. Mater. Konstr. 1969, 14, 3-9.
- 43 KUDRIASHOVA ; Dokl. Akad. Nauk., U.R.S.S., 1966, 171 /5/.
- 44 GANIEV, R.M. ; ILYUKHIN, V.V. ; BELOV, N.V. ; Dokl. Akad. Nauk.
U.R.S.S., 1970, 170 (4), 831-4.
- 45 BRUNAUER, S. ; Am. Scientist., 1962, 50, 210-229.
- 46 TAYLOR, H.F.W., J. Chem. Soc. ; 1950, 3682-90.
- 47 KALOUSEK, G.L. ; IIIème Symposium International de la Chimie du Ciment,
Londres, 1952, 296-311.
- 48 GREENBERG, S.A.; CHANG, T.N. ; J. Phys. Chem., 1965, 69 (2), 553-61 .
- 49 LE CHATELIER, H. ; Experiences sur la constitution des liants hydrauliques ; Ed. Dunod, Paris, 1905.
- 50 BOGUE, R.H., Mag. Concr. Res., 1953, 3, 87.
- 51 VAN BEMST, A. ; Thèse, Bruxelles, 1954.
- 52 TOROPOV, N.A. ; BORISENKO, A.I. ; SHIRAKOVA, P.V.U; Izv. Akad. Nauk,
U.R.S.S., Otdel, Khim, Nauk, 1953, 65-69.
- 53 TAMAS, F.D. ; Silikattechnik, 1960, 11 (8),
- 54 DIAMOND, S. ; Thèse, Purdue University U.S.A., 1963.
- 55 DIAMOND, S. ; DOLCH, W.L. ; WHITE, J.L. ; Highway Res. Record, 1964,
62, 62-79.
- 56 BRUNAUER, S. ; KANTRO, D.L. ; Idem à /4/, T. I., 287-309.
- 57 KANTRO, D.L. ; WEISE, C.H. ; BRUNAUER, S. ; Highway Res. Record, 1966,
90, 309-327.
- 58 BRUNAUER, S. ; Struct. concr., 1963, 1, 293-309.
- 59 COPELAND, L.E. ; BODOR, E. ; CHANG, T.N. ; WEISE, C.H. ; J. Portland
Cem. Ass. Res. and Dev. Labo, 1967, 9, 61-74.
- 60 DIAMOND, S. ; WHITE, J.L. ; DOLCH, W.L. ; Am. Mineralogist, 1966, 51,
388-401.
- 61 LIEBER, V.W. ; Zement, K.G., 1969, 4, 161-4.
- 62 GRUDEMÖ, A. ; Swedish cement concr. Res. Inst. Proc., 1955, 26.
- 63 GLASSER, F.P., TAYLOR, H.F.W. ; id. à /4/ T. II, 323-45.
- 64 COPELAND, L.E. ; HAYES, J.C. ; A.S.T.M., Bull. 1953, 194, 70-4.

- 65 SIERRA, R. ; a) Construction, 1961, 16 (4), 41-8 ;
b) id. 1963, 18 (12), 429-41,
c) id. 1966, 21 (1), 1-13.
- 66 BARON, A. ; BERNARD, A. ; DELOYE, F.X. ; LOUVRIER, J. ; MILLET, J. ;
SIERRA, R. ; VOINOVITCH, I.A. ; L'analyse minéralogique des sols ar-
gileux ; Ed. Eyrolles, Paris, 1971.
- 67 VOINOVITCH, I.A. ; DEBRAS-GUEDON, J. ; LOUVRIER, J. ; L'analyse des
silicates ; Ed. Hermann ; Paris 1962.
- 68 VOINOVITCH, I.A. ; BARBARAS, R. ; COHORT, G. ; KOELBEL, G. ; LEGRAND, C. ;
LOUVRIER, J. ; Chim. Anal., 1968, 50 (6), 334-48.
- 69 VOINOVITCH, I.A. ; LOUVRIER, J. ; Bull. Liaison Labo. Routiers, Pts et
Chaussées, 1970, n° spécial 0, 84-91.
- 70 ROSS, J.W. ; Science (U.S.A.), 1967, 156, 1378-9.
- 71 MAZIERE, Ch. ; Thèse, Paris, 1961.
- 72 MACKENZIE, R.C. ; SCIFAX (Differential Thermal analysis data index) ;
Ed. Cleaver Hume Press Ltd, Londres, 1962-1964.
- 73 DE KEYSER, W.L. ; DERIE, E. ; VAN BEMST, A. ; Highway Res. Board ;
1966, 90, 398-405.
- 74 ERDEY, L. ; PAULIK, F. ; PAULIK, J. ; Nature, 1954, 174, 385.
- 75 TAMAS, F. ; Proc. 6th Conf. Silicate Industry, Budapest, 1961, 425-36.
- 76 PILOYAN, G.O. ; RYABCHIKOV, I.D. ; NOVIKOVA, O.S. ; Nature, 1966, 212,
1229.
- 77 MILLET, J. ; Bull. Liaison Labo. Routiers Pts et Ch. ; 1970, n° spécial
0, 92-9.
- 78 LANG, J. ; 7ème Colloque Rayons X, Philips ; Lyon, 1967.
- 79 BARON, A. ; a) rapport de recherche n° 2, L.C.P.C., 1969 ;
b) C.R. Acad. Sc. Paris, 1968, 266, 49-50 ;
c) Bull. Soc. Fisc. Ceram., 1968, 81, 73-8.
- 80 MCHEDLOV - PETROSSYAN, O.P. ; SALOP, G.A. ; Silika Hechnich, 1966,
17 (7), 205-9.
- 81 ASCHAN, N. ; Mag. Concr. Res. , 1966, 18 (56), 153-60.
- 82 ALEGRE, R. ; Rev. Mat. Constr., 1969, 544, 545, 546, 547, 548, 549.
- 83 CALVET, E. ; PRAT, H. ; Récents progrès en microcalorimétrie, Ed.
Dunod, Paris, 1958.
- 84 COURTAULT, B. ; LONGUET, P. ; a) C.R. XXXVIème Congrès Chimie Indust.,
n° spécial ; Ed. Indust. Chim. Belges, T 32, 1967.
b) Recueil exposés IVème Journées Internationales Calorimétrie et
A.T.D., Paris, 1972.

- 85 DURIEZ, M. ; SIERRA, R. ; Conf. C.P.T., fasc. 3102, Paris, 1953.
- 86 PELTIER, R. ; Via, 1950, 3, 10-25.
- 87 DELOYE, F.X. ; CADOR, C. ; J. Microscopie, 1971, 11, 6.
- 88 FREYMANN, R. ; SOUTIF, M. ; La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie ; Ed. Dunod, Paris, 1960.
- 89 a) LE BOT, Je. ; Thèse, Paris, 1954.
b) LE BOT, Je. ; LE MONTAGNER, S. ; Cr. Acad. Sc., 1951, 233, 862.
- 90 LE MONTAGNER, S. ; Thèse, Paris, 1957.
- 91 MEINNEL, J. ; Thèse, Paris, 1958.
- 92 GROSVOLD, G. ; Thèse, Rennes, 1966.
- 93 DANG TRAN QUAN ; Thèse, Rennes, 1967.
- 94 BARON, A. ; Thèse, Rennes, 1966.
- 95 MAMY, J. ; Thèse, Paris, 1968.
- 96 LAVANANT, F. ; Rev. Mater. Constr., 1965, 592-593, 594, 595, 596, 597.
- 97 BARRET, P. ; THIARD, R. ; C.R. Acad. Sc. Paris, 1965, 260, 2823-6.
- 98 MITCHELL, J. ; Aquametry, Interscience Pub., Londres, 1948.
- 99 CROUZATIER, T. ; Rapport interne, L.C.P.C., 1967.
- 100 BRUNAUER, S. ; EMMETT, P.H. ; TELLER, E. ; J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309.
- 101 COPELAND, L.E. ; HAYES, J.C. ; a) J. Am. Concr. Inst. Proc., 1956, 52, 633.
b) A.S.T.M. Bull. 1953, 194, 70-4.
- 102 FELDMAN, R.F. ; a) Cem. Concr. Res., 1971, I, 285-300 ;
b) idem, 1972, II, 123-36.
- 103 RIDDICK, T.M. ; Control of stability through zeta potential, T.I. ; Ed. Livingstone Publishing Company, Wynnewood Pennsylvania, U.S.A., 1967.
- 104 BOMBLED, J.P. ; Rev. Mat. Constr., 1971, 673, 256-77.
- 105 EMSCHWILLER, G. ; La Chimie physique ; ed. Presses Universitaires.
- 106 KONDO, R. ; UEDA, S. ; id. à /8/ ; II, 203-55.
- 107 TAPLIN, J.H. ; id. à /8/ ; II, 237-66.
- 108 TENOUTASSE, N. ; DE DONDER, A. ; Silicates ind. ; 1970, XXXV (12), 301-7.
- 109 SHERWOOD, P.T. ; FAWCETT, N.D. ; Road Res. Lab. ; Laboratory note n° NL/425, 1963.

- 110 SIDOROFF, G.V. ; LERAT, B. ; Rapport interne L.C.P.C., n° 46, 1964.
- 111 DORSCH, K.E. ; Cement, 1933, 6, 131.
- 112 CALLEJA, J. ; Rev. Ciencia Aplicada ; 1967, 6 (119), 481-92.
- 113 GANIN, V.P. ; Beton i zelezobeton, 1964, 10, 462-5.
- 114 ANA, I. ; Chem. Oil gas roms, 1970, 130-7.
- 115 DOHNALIK, M. ; LESKI, E. ; Cement-Wapno-Gips, 1969, 5, 148-8.
- 116 YATABE, S.I. ; J. Chem. Soc. Japan, 1961, 64, 962-4.
- 117 TOBIO, J.M. ; Silicates Ind. ; 1959, 30-5 ; 81-7.
- 118 KOIDE, S. ; OKADA, K. ; Report of the Res. Labo. Asahi Glass, 1968, 18(2), 85-100.
- 119 STEIN, H.N. ; a) STEIN, H.N. ; STEVELS, J.M. ; J. Appl. Chem. 1964, 8, 33846 ;
b) Idem, Silicates Ind. ; 1967 XXXII (10), 337-43,
c) de Jong, J.G.M. ; STEIN, H.M. ; STEVELS, J.M. ; J. Appl. chem., 1968, 18 (1), 9-17.
- 120 GORLICH, E. ; KURCZYK, H. ; Cement-Wapno - Gips, 1957 (11), 265-72
- 121 SZUK, G. ; Proc. Conf. Silic. Ind., 8th Conf., Budapest 1965, Pub. 1966, 79-85.
- 122 SOLACOLU, S. ; BALTA, P. ; HOFFMAN, C. ; Rev. Roumaine chim., 1968, 11, 481-8.
- 123 LONGUET, P. ; ZELWER, A. ; XXXVIIème Congrès de Chim. Ind., Madrid, 1967, T. II, 675-80.
- 124 FIERENS P. ; VERHAEGEN, J.P. ; Communication Journées Internationales sur hydratation silicates calciques, Mons, 1972.
- 125 COLIN, Y. ; Thèse, Rennes, 1966.
- 126 NANCHOLLA, S. ; REDDY, MM. ; J. Colloid. Interface Sc., 1971, 37 (4). 824-30.
- 127 The Chemical Rubber ; Handbook of chemistry and Physics, 1966.
- 128 PASCAL, P. ; Nouveau traité de Chimie minérale, T. VII ; Ed. Masson, Paris, 1965.
- 129 HALSTEAD, P.E. ; LAWRENCE, C.D. ; id. à /7/, T. I, 321-5.
- 130 FUJII, K. ; KONDO, W. ; id à /8/, T. II, 362-71.
- 131 STEIN, H.N. ; Cem. Concr. Res., 1972, 2, 167-77.
- 132 GREENBERG, S.A. ; CHANG, T.N. ; J. Phys. Chem., 1965, 69, 182-8.

- 133 DRON, R. ; Communication personnelle.
- 134 MCHEDLOV-PETROSSYAN, O.P. ; BABUSHKIN, W.I. ; id à / / T. I, 533-44.
- 135 KLUG, H.P. ; ALEXANDER, L.E. ; X ray diffraction procedures, ed. Wiley, Londres, 1954.
- 136 LOCHER, F.W., Symposium on structure of Portland cement paste and concrete, special record 90 ; ed. Highway Res. Board, 1966, 300-8.
- 137 RAMACHANDRAN, V.S. ; J. Therm. A., 1971, 3 (2), 181-90.
- 138 BUTT, Y.M. ; KOLBASOV, I.V.M. ; TOPIL'SKII, G.V. ; Proc. 9th Conf. Silicate Ind., Budapest, 1968, 49-58.
- 139 COLDREY, J.M. ; PURTON, M.J. ; J. Appl. Chem., 1968, 18 (12), 353-60.
- 140 KANTRO, D.L. ; BRUNAUER, S. ; WEISE, C.H. ; J. Colloid. Sc., 1959, 14 (4), 363-76.
- 141 COLLEPARDI, M. ; MASSIDDA, L. ; Ann. Chim. Rome, 1971, 61 (2), 169-78.
- 142 KANTRO, D.L. ; BRUNAUER, S. ; WEISE, C.H. ; a) Advances in chemistry, 1962, 33, 199-219 ; b) J. Phys. Chem., 1962, 66, 1804-9.
- 143 COPELAND, L.E. ; KANTRO, D.L. ; id. à /8/, T. II, 387-421.
- 144 SUDOH, G. ; MORI, H. ; Review of 24th General meeting cement Assⁿ. Japan, Tokyo, 1970.
- 145 KONDO, R. ; DAIMON, M. ; J. Am. Soc., 1969, 52 (9), 503-8.
- 146 COLLEPARDI, M. ; ROSSI, G. ; SPIGA, M.C. ; Ann. Chim. Rome, 1971, 61 (2), 137-48.
- 147 KAWADA, N. ; NEMOTO, A. ; Zement K.G. ; 1967, 56, 56-71.
- 148 TERRIER, P. ; MOREAU, M. ; Rev. Mater. Constr., 1966, 613, 614.
- 149 FORRESTER, J.A. ; C.R. Colloque RILEM -Cembureau, Paris, 1969.
- 150 LONGUET, P. ; id. à /8/ ; T. II, 30-2.
- 151 DELMON, B. ; Introduction à la cinétique hétérogène, Ed. Technip., Paris, 1969.
- 152 SHARP, J.H. ; BRINDLEY, G.W. ; NARAHARI ACHAR, B.N. ; J. Am. Ceram. Soc., 1966, 49 (7), 379-82.
- 153 MAMPEL, K.L. ; Z. Phys. Chem., 1940, A 187, 43-57 et 235-49.
- 154 AVRAMI, M. ; J. Chem. Phys., 1939, 7 (12), 1103-12.
- 155 EROFE'EV, B.V. ; C.R. Acad. Sc. U.R.S.S. ; 1946, 52, 511-14.
- 156 TSUMURA, S. ; Zem. K.G. ; 1966, 11, 511-8.

- 157 STRANSKI, I.N. ; KNACKE, D. ; Ergebnisse d exakt. Naturwiss, 1952, 26, 383.
- 158 TURNBULL, D. ; FISHER, J.C. ; J. Chem. Phys. 1949, 17, 71.
- 159 GIROU, A. ; Thèse, Toulouse, 1970.
- 160 MELIA, T.P. ; J. Appl. Chem., 1965, 15 (8), 345-57.
- 161 TERRIER, P. ; Colloque International, Liaisons de contact dans les matériaux composites utilisés en Génie Civil, Toulouse, 1972, 161-173.
- 162 POWERS, T.C. ; id. à /7/ ; 577-613.
- 163 MALININ, Yu. ; KLISHANIS, N.D. ; Trudy NII Tsement, vypusk, 17, Gosstroyizdat, 1962.
- 164 FRIPIAT, J. ; CHAUSSIDON, J. ; JELLI, J. ; Chimie physique des phénomènes de surface. Appl. aux oxydes et aux silicates ; Ed. Masson, Paris, 1971.
- 165 POWERS, T.C. ; id. à /4/ ; 391-416.
- 166 DIAMOND, S. ; Cem. Concr. Res., 1971, I (5), 531-45.
- 167 HAGYMASSY, J. ; ODLER, I. ; YUDENFREUND, M. ; SKALNY, J. ; BRUNAUER, S. ; J. Colloïd. Interface Sc. ; 1972, 38 (1).
- 168 LACHAUD, R. ; Rev. Mater. Constr. RILEM, 1972, 5, (26), 77-83.
- 169 a) SKALNY, J. ; ODLER, I. ; HAGYMASSY, J. ; J. Colloïd Interface Sc. ; 1971, 35 (3), 434-40.
b) SKALNY, J. ; ODLER, I. ; Cem. Concr. Res. 1972, 2(4), 387-400.
- 170 a) BRUNAUER, S. ; ODLER, I. ; YUDENFREUND, M. ; Highway Res. 13, 1970, 328, 89-107.
b) BRUNAUER, S. ; Cem. Concr. Res., 1972, 2(4), 489-92.
c) BRUNAUER, S. ; Cem. Concr. Res., 1972, 2, 749-55.
- 171 a) FELDMAN, R.F. ; SEREDA, P.J. ; Rev. Mater. Constr. RILEM, 1968, 6, 509-19.
b) Id. à /170a/ ; 101-3.
c) FELDMAN, R.F. ; Cem. Concr. Res., 1972, 2(4), 493-8.
- 172 ROUQUEROL, F. ; ROUQUEROL, J. ; IMELIK, B. ; Bull. Soc. Fr., 1970, 11, 3816-3820.
- 173 SMITH, R.H. ; BAYLISS, P. ; Cem. Concr. Res., 1972, 2, 643-6.
- 174 MIKHAIL, R. Sh. ; KAMEL, A.M. ; ABO-EL-ENEIN, S.A. ; J. Appl. Chem., 1969, 19, 324-8.
- 175 GRUDEMÖ, A. ; The microstructure of cement gel phases ; Ed. Swedish cement and concrete Res. Institute, Stockholm, 1965.

- 176 SIERRA, R. ; a) Rapport interne n° L.E. 50, L.C.P.C., Paris 1967
b) J. Microscopie, 1 68, 7(4), 491-508
c) Bull. Liaisons Labo. Pts et Ch., 1968, 32 (6-7), 53-66,
d) Bull. Liaison Labo. Pts. et Ch., 1970, n° spécial 0, 48-57.
- 177 CHATTERJI, S. ; JEFFERY, J.W. ; Indian Concr. J., 1971, 45 (4), 167-72.
- 178 DIAMOND, S. ; id. à /8/, T. III, 32-6.
- 179 WILLIAMSON, R.B. ; a) J. Crystal Growth, 3, 4, 1968, 787-94
b) Report n° UCSESM 70-23, University of California, Berkeley, 1970.
- 180 a) LAWRENCE, F.V. ; YOUNG, J.F. ; Cem. Concr. Res. 1973, 3 (2), 149-61.
b) BERGER, R.L. ; LAWRENCE, F.V. ; YOUNG, J.F. ; Cem. Concr. Res., 3(5), 497-508.
- 181 DAIMON, M. ; UEDA, S. ; KONDO, R. ; Cem. Concr. Res., 1971, 1, 391-401.
- 182 BERGER, R.L. ; YOUNG, J.F. ; LAWRENCE, F.V. ; Cem. Concr. Res., 1972, 2, 633-6.
- 183 LJUBIMOVA, T. Ju. ; REHBINDER, P.A. ; C.R. Acad., U.R.S.S., 1971, 201 (5), 1167-9.
- 184 BERGER, R.L. ; CAHN, D.S. ; MCGREGOR, J.D. ; J. Am. Ceram. Soc., 1970, 53(1), 57-8.
- 185 COLLEPARDI, M. ; a) Cement Concr. Res., 1973, 3, 645-57 ;
b) Id. 645-8.
- 186 BUDNIKOW, P. ; SPYNOWA, L.G. ; Silikattechnik, 1969, 20(2), 42-7.
- 187 a) RICHARTZ, W. ; LOCHER, F.W. ; Zement K.G., 1965, 18 (9), 44^o-59,
b) RICHARTZ, W. ; Id. à /8/, T. III, 119-123.
- 188 CIACH, T.D. ; GILLOTT, J.E. ; SWENSON, E.G. ; SEREDA, P.J., Cem. Concr. Res., 1972, II(2), 57-65.
- 189 COLLEPARDI, M. ; MARCHESE, B. ; Cem. Concr. Res., 1972, II (2), 57-65.
- 190 HALE, K.F. ; BROWN, M.H. ; Struct. Solid. Mech. Eng. Des. ; Proc. Southampton Civ. Eng. Mater. Conf., 1969, 1, 289-93.
- 191 MAMY, J. ; GAULTIER, J.P. ; Bull. Groupe Fr. Argiles, 1973, XXV (1), 43-51.
- 192 VON HIPPEL, A. ; Dielectrics and Waves, Ed. J. Wiley, New-York, 1952 ; Traduction Française, Ed. Dunod ; Paris.
- 193 ANDERSON, J.C. ; Dielectriques ; Ed. Dunod, Paris, 1966.

- 194 DANIEL, V.V. ; Dielectric relaxation ; Ed. Academic Press, Londres et New-York, 1967.
- 195 WATSON, A. ; B.R.S. Report A.93, 1961.
- 196 PAQUET ; Mater. Constr. RILEM, 1974, 4 (20), 87-100.
- 197 BRAUN, K. ; Cement-Wapno-Gips ; 1965, 20-32 (4), 103-10.
- 198 HASTED, J.B. ; SHAH, M.A. ; Brit. J. Appl. phys., 1964, 15, 825-36.
- 199 SCHLUDE, F. ; WITTMAN, F. ; Communication personnelle, 1973.
- 200 OSIOWSKI, A. ; Silic. Ind. ; 1972, XXXVII (11), 283-9.
- 201 LE BOT, Ja ; a) J. Phys. Rad., 1957, 18, 638-9.
b) C.R. Acad. Sc. Paris, 1960, 250, 1640-2.
- 202 LE BOT, Ja. ; a) A. RIOPEL, A. ; BOYER, P. ; J. Phys. Rad., 1961, 22, 731.
b) C.R. Acad. Sc. Paris, 1962, 255, 2077-9.
- 203 DE LOOR, G.P. ; Report T.N.O., n° 1961-14 ; 1961.
- 204 VAN BEEK, L.K.H. ; STEIN, H.N. ; Kolloid-zeitschrift, 1962, 181 (1), 65-9.
- 205 WATANABE, K. ; SASAKI, T. ; MAKI, I. ; Kolloid-zeitschrift, 1963, 181(1), 59-63.
- 206 TOMÁS, M.S. ; Thèse, Karlsruhe, 1959.
- 207 MEURY, J.L. ; D.E.S., Rennes, 1962.
- 208 ANDERSON D.M. ; HOEKSTRA, P. ; Soil. Sc. Soc. Amer. Proc., 1965, 29, 458-504.
- 209 GRANICHER, H. ; Phys. Kondens. Materie, 1963, 1, 1-12.
- 210 RUEPP, R. ; KAEISS, M. ; Phys. Ice, Proc. Int. Symp., 3rd 1968, (pub/ 1969), 555-61.
- 211 RAULT, M. ; D.E.S., Rennes, 1958.
- 212 BARON, A. ; SIERRA, R. ; C.R. Acad. Sc. Paris, 1962, 255, 2075-6.
- 213 DESCARPENTRIES, M. ; Rapport Inst. fr. Pétrole, n° 12990, 1966.
- 214 KAMIYOSCHI, K. ; Sc. Reports RITU A.3, 513, 1951.
- 215 WALDMAN, M.H. ; Thèse, Rennes, 1955.
- 216 LAJZEROWICZ, J. ; Thèse, Grenoble, 1963.
- 217 DANSAS, P. ; Thèse, Orsay, 1964.
- 218 DUCROS P. ; Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 1960, LXXXIII, 85-112.

- 219 JELLI, A. ; Thèse, Louvain, 1964.
- 220 CHATTERJI, A.K. ; RAWAT, R.S. ; Nature, 1965, 207 (4998), 711-5.
- 221 SAKURAI, T. ; SATO, T. ; YOSHINAGA, A. ; id. à 8, T.I, 300-321.
- 222 FIERENS, P. ; VERHAEGEN, J.P. ; J. Am. Ceram. Soc., 1972, 55(6), 309-12.
- 223 ANDERSON, J.H. ; PARKS, G.A. ; J. Phys. Chem., 1968, 72(10), 3662-8.
- 224 LITTLE, L.H. ; KISELEV, A.V. ; LYGIN, V.T. ; Infrared Spectra of adsorbed species, Ed. Academic Press, Londres et New-York, 1966.
- 225 PELLEN, J. ; D.E.S., Rennes, 1963.
- 226 FONTAINE, J. ; a) VANDORPE, B. ; C.R. Acad. Sc. Paris, 1968, 267, 806-9.
b) GENGEMBRE, L. ; VANDORPE, B. ; C.R. Acad. Sc. Paris, 1970, 270, 335-8.
- 227 BOTTCHEER, C.J. ; Theory of electric polarization, Ed. Elsevier, 1952,
- 228 KISELEV, A.V. ; LYGIN, V.T., Colloid J. ; L959, 21, 561.
- 229 PRIGOCINE, M. ; FRIPIAT, J.J. ; Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, 12, 4291-6.
- 230 KLIER, K. ; SHEN, J.H. ; ZETTLEMEYER, A.C. ; J. Phys. Chem. 1973, 77 (11), 1458-65.
- 231 COULSON, C.A. ; DANIELSSON, U. ; Arkiv. Fys., 1954, 8, 239-45.
- 232 FRIPIAT, J.J. ; UYTTERHOEVEN, J. ; J. Phys. Chem., 1962, 66, 800.
- 233 HERTL, W. ; HAIR, M.L. ; Nature, 1969, 223 (5211), 1150-1.
- 234 FRIPIAT, J.J. ; Bull. Groupe Fr. Argiles, 1971, T XXXIII, 1-3.
- 235 BARON, A. ; Dosage de l'eau et des hydroxyles superficiels dans les silicates, 1966, Rapport interne L.C.P.C., C.E. 37.
- 236 KONDO, S. ; MUROYA, M.A. ; Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, 42, 1165-70.
- 237 PEZERAT, H. ; Proc. 2ème Conf. Argiles, Prague, 1961.
- 238 TRAN NGOC LAN ; CHAIGNE, P. ; PHILIPPE, A. Rapport de recherche, n° 5, L.C.P.C., 1970.
- 239 STEIN, H.N. ; J. Colloid. Interface. Sc. ; L968, 28(2), 203-13.
- 240 BUTT, J.M. ; TOPILSKII, G.W. ; Silikattechnik, 1971, 22(8), 256-60.
- 241 BARON, A. ; SIERRA, R. ; Rev. GAMS, Meth. Phys. analyses, 1968, 4(4), 412-8.
- 242 CORADINI, G. ; MARIANI, E. ; Ricerca Scientif. ; 1960, 30(9), 1346-58.

- 243 SHPYNOVA, L.G. ; NABITOVICH, I.D. ; BELOV, N.V. ; kristallografiya, 1966, 11(6), 878-85.
- 244 GRUTZECK, M.W. ; ROY, D.M. ; Nature, 1969, 223(8), 492-4.
- 245 TERRIER, P. ; id. à /8/ ; T. II 278-85.
- 246 GLASSON, D.R. ; J. Appl. Chem., 1961.
- 247 GRANDET, J. ; THENOZ, B. ; Colloque International, RILEM-INSA, "Liaisons de Contact dans les matériaux composites utilisés en Génie Civil", Toulouse, 1972.
- 248 VENUAT, M. ; ALEXANDRE, J. ; Rev. Mat. Constr., 1968, 638, 639 ; 1969, 640.
- 249 UYTTERHOEVEN, J., Thèse, Louvain, 1961.
- 250 ROUQUEROL, J. ; Thèse, Paris, 1964.
- 251 BERNAL, J.D. ; Proc. 3rd International Symp. Chemistry, of cement, Londres, 1952, Pub. 1954, 216-60.
- 252 PETCH, H.E., SHEPPARD, N., MEGAW, H.D. ; Acta crystallo., 1956, 9, 29.
- 253 SELIGMANN, P. ; J. P.C.A. Res. Develop. Labo., 1968, 1, 52-65.
- 254 ENGLERT, G. ; a) ENGLERT, G. ; Thèse, Munich, 1969
b) ENGLERT, G. ; WITTMANN, F. ; Zement Kalk Gips, 1971, 7, 312,6.
c) ENGLERT, G. ; WITTMANN, F. ; NUSSBAUM, M. ; Zement Kalk Gips, 1971, 4, 165-74.
- 255 DOBRINSKAYA, A.A. ; Stroit. Mater., 1969, 2, 28-9.
- 256 BREKHUNETS, A.R. ; MCHEDLOV-PETRUSSEYAN, O.P. ; USHEROV-MARSHAK, A.V. ; Tsement, 1969, 1, 7-9.
- 257 KLIVIDZE, V.I. ; RHASHKOVICH, L.N. ; Dokl. Adak. Nauk., U.R.S.S., 1962, 146, 1322.
- 258 VERGNAUD, J.M. ; MANGE, M. ; GUYOT de la HARDROUYERE, M. ; RAY-COQUAIS, B ; Bull. Soc. Chim., 1965 (5), 1279-83.
- 259 BLOEMBERGEN, W. ; PURCELL, E.M. ; POUND, R.V. ; Phys. Rev., 1948, 73, 679.
- 260 KUBO, R. ; TOMITA, K. ; J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, 888.
- 261 HECHT, A.M. ; GESSLER, E. ; Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 1972, 291-307.
- 262 ZIMMERMAN, J.R. ; BRITTIN, W.E. ; J. Phys. Chem., 1957, 61, 1325.
- 263 SAXTON, J. ; Proc. Roy. Soc., Londres, 1952, A 213, 473.
- 264 AUTY, R.P. ; COLE, R.H. ; J. Chem. Phys., 1952, 20, 1309.

- 265 MEGAW, H.D. ; KELSEY, C.H. ; Nature, Londres, 1956, 177, 390.
- 266 BAYLISS, P. ; Cem. Concr. Res., 1973, 3 (2), 185-8.
- 267 BUTT, Y.M. ; KOLBASOV, V.M. ; TIMASHEV, V.V. ; id. à /8/, T. III.
- 268 BOGUE, R.H. ; LERCH, W. ; Ind. Eng. Chem., 1934, 26.
- 269 LUDWIG, U. ; Tonind. Z., 1972, 96 (4), 85-92.
- 270 VERBECK, G.J. ; HELMUTH, R.A. ; id. à /8/, T. III, 1 - 44.
- 271 VERBECK, G.J. ; J. P.C.A. Res. Develop. Labo., 1965, 9, 57-63.
- 272 MILLS, R.H. ; Mater. Constr. RILEM, 1968, XI-XII, 553-8.
- 273 LE ROUX, A. ; Bull. Liaison Labo. Pts et Chaussées, 1972, 61, 155-78.
- 274 WITTMAN, F.H. ; id. à /247/, 174-184.
- 275 ARNOULD, F. ; Génie Civil, 1967, 144(1), 51-8, id. 485-95.
- 276 RICHARTZ, W. ; Betontech. Ber., 1969, 67-83.
- 277 CHATTERJI, S. ; Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 1971, 70(6), 195-8.
- 278 KAWAMURA, M. ; Cem. Concr. Res., 1972, II, 507-20
- 279 DRON, R. ; PETIT, P. ; id. à /247/, 47-59.
- 280 PETIT, P. ; Thèse, Orsay, 1973.
- 281 REHBINDER, P.A. ; Communication personnelle.
- 282 SANGHA, C.M. ; MUNDAY, J.G.L. ; ERINCER, M. ; DHIR, R.K. ; Cem. lime Gravel, 1972, 9, 251-5.
- 283 RASKOVITCH, L.N. ; Stroit. Mater., 1962, 6, 31-3.
- 284 FUNK, H. ; id. à /8/, T. II, 128-32.
- 285 LENTZ, C.W. ; id. à /136/, 269-83.
- 286 RIO, A. ; CERRONE, M. ; SAINI, A. ; Il cemento, 1970, 67 (2), 75-80.
- 287 GRUDEMOM, A. ; id. à /247/, 112-32.
- 288 PAILLERE, A.M. ; Thèse, Paris, 1973.
- 289 VICARINI, M.A. ; NICOLAON, G.A. ; TEICHWER, S.J. ; Bull. Soc. chim. Fr. ; 1970, 16, 3384-7.
- 290 JOISEL, A. ; Rev. Mater. Constr., 1969, 649, 309-14.
- 291 MOREAU, M. ; Rev. Mater. Constr., 1973, 678, 4-17.

- 292 UEDA, S. ; Rev. Mater. Constr., 1970, 654, 55-60.
- 293 CIMERMANIS, L. ; Gidratatsiya Tverd. Tsem., 1962, 120-38.
- 294 RADJY, F. ; SELLEVOLD, E.J. ; RICHARDS, C.W. ; Cem. Concr. Res. 1972, 2, 697-715.
- 295 BYKOV, V.M. ; MIKHAJLOV, N.V. ; C.R. Acad. Sc. U.R.S.S., 1968, 185 (2), 394-7.
- 296 GINGOLD, M.P. ; Bull. Soc. Chim. Fr., 1973, 5, 1629-45.
- 297 Mc CONNELL, J.D.C. ; Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 1971, 70(5), 171-9.
- 298 SEREDA, P.J. ; Cem. Concr. Res., 1972, 2, 717-29.
- 299 COTTIN, B. ; Cem. Concr. Res., 1971, 1, 273-84.

TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION
=====

- CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 PREPARATION DES PRODUITS ETUDIES

11

I.11 PRODUITS DE BASE

I.111 Silicates calciques anhydres

I.111.1 Généralités

I.111.2 Synthèse et caractéristiques des produits
étudiés

I.112 Clinkers et ciments Portland

I.112.1 Généralités

I.112.2 Choix et caractéristiques des matériaux
étudiés

I.12 HYDRATATION DES PRODUITS

I.121 Silicates calciques hydratés

I.121.1 Généralités sur les composés du système
 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

I.121.2 Hydrosilicates calciques du type semi-
cristallisé

I.121.3 Hydrosilicates calciques du type
"quasi-amorphe" ou phase C-S-H

I.122 Préparation des échantillons étudiés

I.122.1 Synthèse de C-S-H(I) de C-S-H(II) et
de la phase (ou gel) C-S-H

I.122.2 Modes d'hydratation des silicates cal-
ciques, clinkers et ciments Portland

I.2 TECHNIQUES INSTRUMENTALES UTILISEES
=====

39

I.21 DETERMINATIONS CHIMIQUES

I.22 ANALYSES THERMIQUES

I.221 Analyses thermiques différentielles (A.T.D.)

- I.222 Analyses thermogravimétriques (A.T.G.)
- I.223 Analyses connexes
- I.23 ANALYSES STRUCTURALES
 - I.231 Diffractométrie de rayons X
 - I.232 Microdiffraction électronique
 - I.233 Spectrométrie infrarouge
- I.24 MESURES ELECTROCHIMIQUES
 - I.241 Conductimétrie
 - I.242 pH métrie et potentiométrie
 - I.243 Essai de mesure du temps de prise par la méthode Aschan
- I.25 MICROCALORIMETRIE A CONDUCTION
- I.26 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
 - I.261 Par transmission
 - I.262 A balayage
- I.27 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION HERTZIENNE PAR MESURES DIELECTRIQUES.
- I.28 GRAVIMETRIE SOUS TENSION DE VAPEUR D'EAU CONTROLEE A LA BALANCE MAC BAIN TYPE BARRET
- I.29 AUTRES TECHNIQUES
 - I.291 Electrodialyse
 - I.292 Dosage de l'eau par la méthode Karl Fischer
 - I.293 Mesures de surface spécifique
 - I.294 Détermination du potentiel électrocinétique zéta.
 - I.295 Résonance magnétique nucléaire
- I.3 RESUME ET CONCLUSION
=====

II.1 CARACTERE PHENOMENOLOGIQUE DE L'HYDRATATION
=====

58

II.11 EVOLUTION DU POINT DE VUE MECANIQUE

II.12 EVOLUTION DU POINT DE VUE COMPOSITION CHIMICO-MINERALOGIQUE.

II.13 EVOLUTION DU POINT DE VUE PHYSICO-CHIMIQUE

II.14 AUTRES ASPECTS DE L'EVOLUTION

II.2 MOTIVATION ET CONDITIONS DE L'EXPERIMENTATION
=====

60

II.21 PROBLEME FONDAMENTAL

II.22 IDEE DIRECTRICE

II.23 METHODOLOGIE

II.3 ETUDE ELECTROCHIMIQUE
=====

64

II.31 CARACTERES ELECTROCHIMIQUES DES SYSTEMES ETUDIES ET INTERET DE LEURS MESURES

II.32 TRAVAUX ANTERIEURS

II.33 MESURES SUR LES SYSTEMES EAU-SILICATES FAIBLEMENT DISPERSES (PATES).

II.331 Mesures conductimétriques

II.332 Mesures liées aux temps de prise par la méthode Aschan.

II.333 Mesures potentiométriques

II.334 Discussion des résultats

II.34 MESURES SUR LES SYSTEMES EAU-SILICATES FORTEMENT DISPERSES (SUSPENSIONS).

II.341 Raisons du choix des conditions opératoires

II.342 Mesures conductimétriques

II.342.1 Allure générale des courbes

II.342.2 Interprétation des courbes

II.343 Mesures pH métriques

II.344 Relations entre les mesures électrochimiques et la composition de la phase aqueuse.

- II.345 Influence de divers facteurs sur les
mesures électrochimiques
- II.345.1 Dilution
- II.345.2 Nature des silicates calciques anhydres
- II.345.3 Etat de "fraîcheur" des échantillons
- II.345.4 Granularité
- II.345.5 Température
- II.345.6 Chaux libre initiale
- II.345.7 Effet d'additions diverses, électrolytiques
ou non.

II.35 CONSIDERATIONS SUR L'EVOLUTION DE LA PHASE AQUEUSE

- II.351 Solubilité des silicates calciques
- II.352 Nature des ions silicatés de la phase
aqueuse.
- II.353 Evolution de la composition ionique

II.36 CONCLUSIONS DE L'ETUDE ELECTROCHIMIQUE

II.4 ETUDE COMPLEXE DE L'EVOLUTION DU SYSTEME HYDRATE

88

II.41 DETERMINATION DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE

- II.411 Dosage de la phase hydroxyde de calcium
dite aussi portlandite.
- II.412 Dosage de la phase C-S-H
- II.413 Dosage du C₃S resté anhydre

II.42 DETERMINATION DU DEGRE D'HYDRATATION

II.43 DETERMINATION DE L'EAU COMBINEE DITE AUSSI EAU NON EVAPORABLE

II.44 EVOLUTION DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE

- II.441 Aspects qualitatifs
 - II.441.1 Spectrométrie Infrarouge
 - II.441.2 Microanalyse thermique différentielle
 - II.441.3 Microscopie électronique
 - II.441.4 Diffraction de rayons X
- II.442 Aspects quantitatifs

II.45 EVOLUTION DE LA PHASE C-S-H

- II.451 Détermination et variation de la compo-
sition chimique.

II.452	<u>Variation de la morphologie et de la cristallinité.</u>	
II.453	<u>Considérations sur la variation de la nature de la phase C-S-H</u>	
II.453.1	Discussion sur les variations du rapport molaire C/S	
II.453.2	Discussion sur les variations du rapport molaire H/S	
II.453.3	Remarques diverses	
II.46	<u>EVOLUTION DE LA CHALEUR D'HYDRATATION</u>	
II.461	<u>Résultats expérimentaux</u>	
II.462	<u>Discussion</u>	
II.47	<u>CONCLUSIONS DE L'ETUDE COMPLEXE</u>	
II.5	<u>ETUDE DU MÉCANISME DE L'HYDRATATION PAR LA CINETIQUE</u> =====	119
	HETEROGENE. =====	
II.51	<u>DESCRIPTION FORMELLE RECAPITULATIVE DES ASPECTS EVOLUTIFS.</u>	
II.52	<u>SCHEMA REACTIONNEL</u>	
II.521	<u>Travaux antérieurs</u>	
II.522	<u>Schéma réactionnel proposé</u>	
II.53	<u>PERIODE DE L'INITIATION DE L'HYDRATATION</u>	
II.531	<u>Recherche d'un modèle mathématique de l'attaque du C_3S, à partir de l'évolution électrochimique</u>	
II.531.1	Généralités relatives aux équations cinétiques	
II.531.2	Hypothèse d'un processus d'attaque du type dissolution-précipitation	
II.531.3	Hypothèse d'une attaque par érosion superficielle	
II.531.4	Hypothèse d'un processus d'attaque régi par une loi de germination et/ou une loi de croissance des germes	
a)	Rappel sur les processus fondamentaux de l'initiation d'une transformation hétérogène	
b)	Application à l'évolution électrochimique	

- II.532 Etude des paramètres cinétiques des équations obtenues pour l'hydratation à très court terme.
 - II.532.1 Discussion sur la signification des équations cinétiques $G = at^m$
 - II.532.2 Variations de l'exposant "m"
 - II.532.3 Variations du facteur "a" de la fonction puissance
 - II.532.4 Variations du temps de latence d'attaque

- II.54 PERIODE DU DEVELOPPEMENT DES PROCESSUS D'HYDRATATION
 - II.541 Particularités de cette période
 - II.541.1 Continuité de l'attaque
 - II.541.2 Discontinuité de la cinétique
 - II.541.3 Apparition et développement des hydrates
 - II.542 Etude cinétique du point de vue poursuite de l'attaque
 - II.542.1 Interprétation de l'évolution électrochimique à court et à moyen terme.
 - II.542.2 Interprétation de l'évolution thermique
 - II.542.3 Interprétation de la variation du degré d'hydratation
 - II.542.4 Discussion
 - II.543 Etude cinétique du point de vue précipitation des hydrates
 - II.543.1 Hypothèses sur la nature et la composition du précipité
 - II.543.2 Rappels sur la cristallogenèse
 - a) Période de latence
 - b) Période de croissance
 - II.543.3 Cinétique de formation de la phase-chaux (ou portlandite)
 - a) Latence de précipitation
 - b) Période de germination
 - c) Période de précipitation et/ou cristallisation
 - II.543.4 Cinétique de la formation de la phase C-S-H

- II.55 HYPOTHESES SUR LE MECANISME D'HYDRATATION
 - II.551 Point des théories actuelles

II.552 Mécanisme proposé

II.56 CONCLUSIONS DE L'ANALYSE CINETIQUE DES PROCESSUS
D'HYDRATATION INITIALE

II.6 RESUME ET CONCLUSION

163

=====

- CHAPITRE III : MICROTEXTURE DES PATES DURCIES

III.1 CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES DES PATES DURCIES

167

=====

III.2 PROBLEMES LIES A LA CONNAISSANCE DE LA MICROTEXTURE.

168

=====

SOLUTIONS ENVISAGEES

=====

III.21 GENERALITES SUR LA MICROTEXTURE

III.22 POINT DES CONNAISSANCE

III.23 DIRECTIONS D'ETUDES

III.3 ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

172

=====

III.31 OBJECTIFS ET GENERALITES

III.32 POINT DES TRAVAUX RECENTS

III.33 RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.331 Examens par transmission

III.331.1 Phase des silicates calciques hydratés

III.331.2 Phase portlandite

III.331.3 Suspensions aqueuses

III.331.4 Pâtes en cours de durcissement et
pâtes durcies .

III.332 Examens par réflexion

III.34 INTERPRETATION ET DISCUSSION

III.341 Habitus fibreux ou lamellaire de la
particule élémentaire de C-S-H ?

III.342 Polymorphisme de la portlandite

III.343 Formation de la microtexture

III.35 CONCLUSIONS

III.4 ETUDE PAR LA METHODE DIELECTRIQUE D'ABSORPTION DANS
=====

188

L'HERTZIEN (BASSE FREQUENCE)
=====

III.41 INTERET DE L'ETUDE

III.42 RAPPELS THEORIQUES

III.43 REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS

III.44 MESURES ET RESULTATS

III.441 Techniques de mesures

III.441.1 Conditionnement des échantillons

III.441.2 Conduite d'une mesure

III.441.3 Représentation graphique

III.442 Expérimentation et résultats

III.442.1 Expériences réalisées

III.442.2 Présentation des résultats

III.443 Analyse des spectres hertziens

III.443.1 Séparations des domaines d'absorption

III.443.2 Identification et mécanisme des
phénomènes d'absorption

a) domaines des pertes par conductibilité

b) domaines des pertes par polarisation

III.444 Description de la bande d'absorption
Debye dipolaire de l'eau adsorbée

III.45 PROPRIETES DIELECTRIQUES DES PRODUITS ETUDIES

III.451 Constituants anhydres

III.452 Gel de silice

III.453 Silicates calciques et ciments Portland
hydratés

III.454 Interprétation sur le comportement
diélectrique de l'eau adsorbée

III.454.1 Dédoublément du domaine B

III.454.2 Hypothèses sur l'origine de la bande
B
 α

III.454.3 Hypothèses sur l'origine de la bande
 B_{β}

III.454.4 Discussion sur l'existence de la
bande B_{α}

III.46 CONCLUSIONS DE L'ETUDE DIELECTRIQUE

III.5 ETUDE EXPERIMENTALE COMPLEXE DE LA DISTRIBUTION DE L'EAU =====

DANS LA MICROTXTURE
=====

225

III.51 MATRICE SOLIDE

III.511 Compléments sur les caractéristiques
superficielles et structurales de la
phase C-S-H

III.511.1 Surface spécifique

III.511.2 Potentiel électrocinétique zéta

III.511.3 Structure

III.512 Compléments relatifs à la morphologie
et à la structure de la portlandite

III.513 Comportement de la matrice solide aux
effets de la carbonatation

III.52 PHASE AQUEUSE

III.521 Formes d'eau présentes dans les pâtes
durcies

III.522 Tentatives de détermination par méthode
chimique

III.523 Détermination par thermogravimétrie en
atmosphère contrôlée

III.524 Détermination par spectrométrie
infrarouge

III.525 Etude par résonance magnétique nucléaire

III.53 MODELE PROPOSE DE DISTRIBUTION DE L'EAU

III.531 Eau dans le gel C-S-H

III.531.1 Composition structurale du microfeuil
(ou lamelle)

III.531.2 Eau hydroxylique

III.531.3 Eau interfeuillet

III.532	<u>Eau dans les pores : monocouche adsorbée</u>	
III.54	<u>CONCLUSIONS RELATIVES A L'ETUDE DE LA DISTRIBUTION DE L'EAU</u>	
III.6	<u>CONSIDERATIONS SUR LE ROLE DE LA MICROTEXTURE DANS LA</u> <u>=====</u> <u>COHESION DES PATES DURCIES</u> <u>=====</u>	250
III.61	<u>GENERALITES SUR LE COMPORTEMENT PHYSICO-MECANIQUE</u>	
III.62	<u>DISCUSSIONS SUR LA NATURE ET L'ORIGINE DES FORCES DE COHESION</u>	
III.621	<u>Principaux types de cohésion</u>	
III.621.1	Par enchevêtrement de cristaux	
III.621.2	Par ponts de matière	
III.621.3	Par forces superficielles (ou interfaciales)	
III.622	<u>Dépendance avec le degré de cristallinité</u>	
III.623	<u>Contribution de la phase C-S-H</u>	
III.624	<u>Contribution de la phase portlandite</u>	
III.625	<u>Contribution de l'eau adsorbée</u>	
III.63	<u>SCHEMA TEXTURAL PROPOSE</u>	
III.631	<u>Texturation solide</u>	
III.632	<u>Structuration de l'eau des pores</u>	
III.632.1	Micropores interlamellaires	
III.632.2	Espaces interfoliaires	
III.64	<u>CONCLUSIONS RELATIVES A LA COHESION DANS LES PATES DURCIES</u>	
III.7	<u>RESUME ET CONCLUSION</u> <u>=====</u>	264
-	<u>CONCLUSION GENERALE</u> <u>=====</u>	266
-	<u>BIBLIOGRAPHIE</u> <u>=====</u>	268

VU :
Le Président de la Thèse

VU :
Le Directeur de Thèse

J. LE BOT.

J. LE BOT

VU et APPROUVE

RENNES, le 10 janvier 1974

Le Directeur de l'U.E.R.

'Structure et Propriétés de la Cellulose',

D. GRANDJEAN.

VU et PERMIS D'IMPRIMER N° 133 A

RENNES, le 21 janvier 1974

Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHATEAUD

Publié par le LCPC, 58 boulevard Lefebvre - 75732 PARIS CEDEX 15, sous le numéro 502 443

Dépôt légal : 3e trimestre 1974

